

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GRAFEN TEMELLİ POLİANİLİN GÜMÜŞ NANOTANECİK
NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

Zafer ÇIPLAK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2013**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GRAFEN TEMELLİ POLİANİLİN GÜMÜŞ NANOTANECİK NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

Zafer ÇIPLAK

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Grafite temelli malzemelerin temel yapı taşı olan grafen, hızlı elektron taşınımı, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, mükemmel mekanik sağlamlık, biyouyumluluk ve iki boyutlu yapısından (2D) kaynaklanan geniş yüzey alanı gibi üstün özelliklere sahiptir. Grafen, sahip olduğu bu üstün nitelikler nedeniyle saydam iletken elektrotlar, biyosensörler ve elektrokimyasal sensörler, enerji depolama sistemleri olan süperkapasitörler, lityum iyon pilleri ve yakıt hücreleri gibi pek çok potansiyel uygulama alanına sahiptir. Polianilin, başta süperkapasitörler ile biyosensörler ve elektrokimyasal sensörler olmak üzere pek çok elektrokimyasal uygulama için yüksek potansiyele sahip bir iletken polimerdir; polianilinin belirtilen uygulamaları için mekanik dayanımı ve elektriksel özelliklerinin geliştirilmesi için grafen uygun bir kompozit bileşenidir. Gümüş en yüksek iletkenliğe sahip olan metallerden biridir. Gümüş nanotaneceklerinin nanokompozit yapısına girişinin nanokompozit iletkenliğini ve buna bağlı olarak elektrokimyasal performansını daha üst seviyelere çıkaracağı öngörülmektedir. Gümüş nanotanecekler aralayıcı rolü üstlenerek, grafen nanotabakaları arasındaki uzaklığın artmasını sağlarlar. Gümüş nanotaneceklerinin grafen nanotabakalarına bağlanması kuru hallerindeyken tabakaların kümelenmesini önler.

Bu tez çalışması kapsamında, grafen temelli kompozitler sentezlenmiş ve sentez parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Hazırlanan grafen oksit, grafen, grafen/gümüş, grafen polianilin, grafen/gümüş/polianilin örnekleri SEM, EDX, TEM, UV-vis, FTIR, AFM, Raman analizleri ile karakterize edilmiştir.

Deneyisel çalışmanın ilk aşamasında bazik ortamda (pH 10) grafit oksitin sulu dispersiyonundan ultrasonik etki ile 1.4-2.1 nm arasında kalınlığa sahip grafen oksit nanotabakaları hazırlanmıştır. Grafen oksitin, hidrazin hidratla kimyasal olarak indirgenmesi yoluyla grafen elde edilmiştir. İndirgeyici miktarı (Hidrazin hidrat/Grafit Oksit: 0,7-2-3 w/w) ve tepkime süresinin (1-6-24 saat) grafen oksitin indirgenmesi üzerine etkisi incelenmiştir. İndirgenmiş grafen oksit dispersiyonunda gümüş nitratin (AgNO_3), sodyum borhidrür (NaBH_4) ile indirgenmesi ile grafen/gümüş nanokompoziti sentezlenmiştir. Grafen/gümüş nanokompozitinin hazırlanması üzerine AgNO_3 /grafit oksit oranı (0,125-0,25-0,5-1 w/w), AgNO_3 çözeltisinin derişimi (10-20-40 mM), NaBH_4 çözeltisinin derişimi (5-25-75-150-200-400 mM) ve AgNO_3 / NaBH_4 molce oranı (0,125-0,25-0,5) gibi parametreler incelenmiştir. Grafen/gümüş nanokompoziti sentezi için alternatif bir yöntem olarak eşanlı indirgeme yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemle göre grafen oksit ve AgNO_3 hidrazin hidrat ile aynı ortamda eşanlı olarak indirgenmiştir. Bu yöntemle nanokompozit hazırlanmasında AgNO_3 sulu çözeltisinin derişimi (5-10-20-40 mM) ve hidrazin hidrat sulu çözeltisi derişiminin (0,1-1-14 M) etkisi incelenmiştir. Her iki yöntemle de gümüş nanotanecekleri dar bir tanecik boyut aralığında grafen nanotabakalarının üzerinde çöktürülmüştür. Hazırlanan gümüş nanotaneceklerinin yaklaşık % 80'lik fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 3-8 nm aralığındadır. Grafen/gümüş nanokompoziti dispersiyonu ortamında anilin monomerinin polimerizasyonu ile grafen/gümüş/polianilin nanokompoziti sentezlenmiştir. Hazırlanan nanokompozitin yapı ve morfolojisi üzerine kompozitteki grafen-gümüş miktarının (%5-50 w/w) etkisi incelenmiştir. Yapılan analizler grafen/gümüş nanotanecek/polianilin nanokompozitinin başarıyla sentezlendiğini göstermiştir.

Temmuz 2013, 180 sayfa

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit, grafen, polianilin, gümüş nanotanecekleri, nanokompozit

ABSTRACT

Master Thesis

Zafer ÇIPLAK

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION OF GRAPHENE BASED POLYANILINE, SILVER NANOPARTICLE NANOCOMPOSITES

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Nuray YILDIZ

Graphene, the building block of the graphite based materials, has superior properties such as fast electron transport, high thermal and electrical conductivity, excellent mechanical properties, biocompatibility and very high surface area arise from its two-dimensional (2D) structure. As a result of this superior properties, graphene has potential applications in the areas of transparent conductive electrodes, biosensors and electrochemical sensors, energy storage systems such as supercapacitors, lithium ion batteries and fuel cells. Polyaniline is a conducting polymer that has potential for electrochemical applications like supercapacitors, biosensors and electrochemical sensors. Graphene is a suitable filler material to enhance the mechanical and electrochemical properties of polyaniline for this applications. Silver is one of the most conductive metal. It is predicted that the integration of silver nanoparticles to nanocomposite structure can enhance nanocomposite conductivity and increase electrochemical performance to higher levels. With their spacer role, silver nanoparticles increase the distance between graphene platelets and. The deposition of silver nanoparticles on graphene prevent the agglomeration of platelets.

In the thesis, graphene based nanocomposites were synthesized and the effect of synthesis parameters were investigated. The prepared graphene oxide, graphene, graphene/silver, graphene/polyaniline, graphene/silver/polyaniline samples were characterized with SEM, EDX, TEM, UV-vis, FTIR, AFM and Raman analysis.

In the first step of experimental studies, graphene oxide nanoplatelets with 1.4-2.1 nm thickness were prepared from graphite oxide aqueous solution by ultrasonication in basic (pH 10) environment. Graphene was synthesized by the chemical reduction of graphene oxide with hydrazine hydrate. The effect of amount of reductant (hydrazine hydrate/graphite oxide 0.7-2-3 w/w) and reaction time (1-6-24 h) on the reduction of graphene oxide were investigated. Graphene/silver nanocomposite was synthesized by the reduction of silver nitrate (AgNO_3) in the reduced graphene oxide dispersion with sodium borohydride (NaBH_4). The parameters such as AgNO_3 /graphite oxide rate (0.125-0.25-0.5-1 w/w), the concentration of AgNO_3 solution (10-20-40 mM), the concentration of NaBH_4 solution (5-25-75-150-200-400 mM), AgNO_3 / NaBH_4 molar rate (0.125-0.25-0.5) were investigated. Graphene/silver nanocomposite was also synthesized with another alternative method that called simultaneous reduction method. According to this method graphene oxide and AgNO_3 were reduced in the same environment with hydrazine hydrate. For this method the effect of the concentration of AgNO_3 solution (5-10-20-40 mM) and the concentration of hydrazine hydrate solution (0.1-1-14 M) were investigated. For both methods silver nanoparticles with narrow particle size distribution were deposited on graphene nanosheets. 80% of the synthesized silver nanoparticles have average particle size of 3-8 nm. By polymerization of aniline monomers in the graphene/silver nanocomposite dispersion, graphene/silver/polyaniline nanocomposite was prepared. The effect of graphene-silver quantity (%5-50 w/w) rate on the structure and morphology of the nanocomposite was examined. The analyzes on the prepared samples shows graphene/silver/polyaniline nanocomposite synthesized successfully.

July 2013, 180 pages

Key Words: Graphene oxide, graphene, polyaniline, silver nanoparticles, nanocomposite

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konumun oluşturulmasından, deneysel çalışmamın son aşamasına kadar beni yönlendiren ve destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nuray YILDIZ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), ihtiyacım olduğu her an yardımlarını esirgemeyen Sayın Araş. Gör. Ceren Atila DİNÇER'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), çalışmalarımda karşılaştığım sorunlarda yol gösterici fikirleriyle destek olan Sayın Prof. Dr. Ayla ÇALIMLI ve Yrd. Doç. Dr. Ayşe KARAKEÇİLİ'ye (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) son olarak desteklerini hep hissettiğim sevgili aileme en samimi duygularıyla teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez çalışması Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 12B4343008 kod nolu “Grafen Temelli Polianilin-Gümüş Nanokompozitin Sentezi ve Karakterizasyonu” konulu proje tarafından desteklenmiştir.

Zafer ÇIPLAK

Ankara, Temmuz, 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Grafen.....	3
2.2 Grafenin Yapısı	4
2.3 Grafen Üretim Prosesleri	5
2.3.1 Mekanik katman kalkması (exfoliation).....	5
2.3.2 Büyütme yöntemleri.....	8
2.3.3 Grafen oksitin indirgenmesi.....	10
2.4 Grafenin Özellikleri.....	17
2.4.1 Grafenin elektronik özellikleri.....	17
2.4.2 Grafenin optik özellikleri.....	22
2.4.3 Grafenin mekanik özellikleri.....	25
2.4.4 Grafenin ısı özellikleri.....	26
2.5 Grafen-Polimer Nanokompozitleri.....	29
2.5.1 Grafen-polimer nanokompozitlerinin sentezi.....	29
2.6 Grafen/Polimer Nanokompozitlerinin Özellikleri.....	31
2.6.1 Grafen/polimer nanokompozitlerinin mekanik özellikleri.....	31
2.6.2 Grafen/polimer nanokompozitlerinin elektronik özellikleri.....	33
2.6.3 Grafen/polimer nanokompozitlerinin ısı özellikleri.....	34
2.7 İletken Polimerler.....	35
2.7.1 Polianilin.....	39
2.8 Grafen-İletken Polimer Nanokompozitleri.....	46
2.9 Metal Nanotanecikler.....	47
2.9.1 Gümüş Nanotanecikleri.....	47
2.9.2 Gümüş nanotaneciklerin sentezlenmesi.....	50
2.10 Grafen-İletken Polimer- Metal Nanotanecik Kompozitleri.....	55
2.11 Grafen-İletken Polimer Nanokompozitlerinin Uygulamaları.....	56
2.11.1 Süperkapasitörler.....	56
2.11.2 Biyosensör ve elektrokimyasal sensörler.....	59
2.11.3 Güneş hücreleri.....	61
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	64
3.1 Kaynak Araştırmasının Değerlendirilmesi	97
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	98
4.1 Materyal.....	98
4.2 Yöntem.....	98
4.2.1 Grafit oksitten grafen oksit eldesi.....	98
4.2.2 Grafen oksitten grafen sentezi.....	99
4.2.3 Grafen/Ag nanotanecik nanokompozitinin sentezi.....	99
4.2.4 Polianilin sentezi.....	102

4.2.5	Grafen/polianilin nanokompozitinin sentezi.....	102
4.2.6	Grafen/Ag Nanotanecik/Polianilin Nanokompozitinin Sentezi.....	102
4.3	Karakterizasyon.....	103
4.3.1	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizi.....	103
4.3.2	UV-görünür bölge spektrofotometre analizi.....	103
4.3.3	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi.....	104
4.3.4	Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi.....	104
4.3.5	Raman spektroskopisi analizi.....	104
4.3.6	Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi.....	104
5.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	105
5.1	Grafit Oksitten Grafen Oksit Eldesi.....	105
5.2	Grafen Oksitten Grafen Sentezi.....	108
5.3	Grafen/Ag Nanotanecik Nanokompozitinin Sentezi.....	117
5.3.1	Ardışık indirgeme yöntemi.....	117
5.3.2	Eşanlı indirgeme yöntemi.....	143
5.4	Polianilin sentezi.....	156
5.5	Grafen/Polianilin Nanokompozitinin Sentezi.....	159
5.6	Grafen/Ag Nanotanecik/Polianilin Nanokompozitinin Sentezi.....	166
6.	SONUÇ.....	173
	KAYNAKLAR.....	175
	Özgeçmiş.....	180

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

4-AP	4-aminofenol
AgNO ₃	Gümüş nitrat
APS	Amonyum persülfat
C	Kapasitans
CNT	Karbon nanotüp
CV	Döngüsel voltametre
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DLC	Elmas benzeri karbon
DMF	Dimetilformamid
DPV	Diferansiyel puls voltametre
eV	Elektronvolt
EB	Emeraldine bazı
EG	Etilen glikol
EDLC	Elektriksel çift tabaka kapasitansı
FTIR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
FTO	Flor katkılı kalay oksit
GCE	Camsı karbon elektrotu
GO	Grafen oksit
GNP	Grafen nanotabakaları
HCl	Hidroklorik asit
ITO	İndiyum katkılı kalay oksit
MCD	Monokristal elmas
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
LB	Leucoemeraldine bazı
NaBH ₄	Sodyum borhidrür
n	n tipi katkılama
p	p tipi katkılama
PAC	Poliasetilen
PANI	Polianilin
PANI-F	Polianilin nanofiber
PBS	Fosfat tampon çözeltisi
PEDOT	Poli(3,4-etilen dioksitiyofen)
PPy	Polipirol
PTh	Politiyofen
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SERS	Yüzey geliştirilmiş Raman saçılımı
SPR	Yüzey plazmon rezonansı
SiC	Silisyum karbür
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XPS	X- ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X ışınımı kırınımı
v	Potansiyel tarama hızı
UCD	Ultrakristal elmas
UNCD	Ultrananokristal elmas

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Grafen: a. fulleren (0D), b. nanotüp (1D), c. grafitin (3D) yapısı.....	4
Şekil 2.2 Grafen tabakasında düzlemsel σ bağları ve düzleme dik π orbitallerinin şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.3 Islak bilyalı değirmende öğütme yönteminde a. Çözücü içerisinde dispers olan grafitin bilyalarla öğütme prosesi ile tabakalarına ayrılması, b. Çözücü ortamında grafen tabakalarının oluşumu.....	7
Şekil 2.4 SiC ün grafitleşmesi, a. SiC ün başlangıç yüzeyi, b. 6H-SiC ün birim hücresi, c. vakum-grafitleşmiş SiC ün şematik morfolojisi, d. Ar atmosferinde SiC morfolojisi, e. G1: tek tabakalı grafen yapısı.....	8
Şekil 2.5 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafenin bakır üzerinde sentezlenmesinin üç ana aşaması: a. bakır oksitle kaplanmış bakır folyo, b. grafen adacıklarının çekirdeklenmesi, c. grafen tabakalarının farklı kafes yönelimleri ile büyümesi	10
Şekil 2.6 Grafit oksit için önerilmiş modellerin yapısı.....	12
Şekil 2.7 Grafitin grafene kimyasal indirgenme yolu ile dönüşümünün moleküler modelleri.....	13
Şekil 2.8 Hızlı ısıtma prosesi ile grafit oksitten grafene geçişin atomik modeli.....	16
Şekil 2.9.a. Grafenin hekzagonal kristal kaves yapısı ve iki atomdan (A ve B) oluşan birim hücre, b. grafenin 3D band yapısı, c. grafenin konik düşük enerji spektrumu.....	18
Şekil 2.10.a,b. tek tabakalı grafen, c,d. çift tabakalı grafen, e,f. üç tabakalı grafenin kristal yapısı (üst) ve şematik band yapısı (alt).....	19
Şekil 2.11 Grafende ambipolar elektrik alan etkisi ve band yapısı ilişkisi.....	21
Şekil 2.12.a. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT), b. grafitin yapısı.....	22
Şekil 2.13 10 nm kalınlığındaki grafen filmlerinin, ITO, FTO nun ışık geçirgenliği.....	23
Şekil 2.14 Grafen oksit temelli sensör ile ssDNA belirlenmesinin şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.15 Esnek grafen filmi.....	25
Şekil 2.16 Karbon allotroplarının (ultrananokristal elmas (UNCD), ultrakristal elmas (UCD), monokristal elmas (MCD), karbon nanotüp (CNT) elmas benzeri karbon (DLC), amorf karbon, grafit ve grafen) ısı iletkenlikleri ve iletkenliği etkileyen önemli parametreler.....	27
Şekil 2.17 Grafende tabaka sayısına bağlı olarak ölçülen ve hesaplanan ısı iletkenlik katsayısı.....	28
Şekil 2.18.a. GO miktarı değişiminin GO/PVA kompozitinin, b. Grafen miktarı değişiminin Grafen/PVA kompozitinin gerilme-şekil değiştirme eğrisi üzerine etkisi.....	32
Şekil 2.19 Grafen/PS kompozitinin elektriksel iletkenliğinin grafenin hacimce kesri ile değişimi.....	34
Şekil 2.20 Yaygın olarak incelenen iletken polimerlerin kimyasal yapıları.....	36
Şekil 2.21 İletken polimerde yükseltgenme (p tipi katkılama) ile oluşan polaron ve bipolaron yapısı X = S, N ya da O.....	38
Şekil 2.22 İletken polimerlerinin katkılanma sonrası iletkenliklerindeki değişim ve yaygın olarak kullanılan malzemelerle iletkenliklerinin karşılaştırılması.....	39

Şekil 2.23.a. Polianilinin tekrarlanmış indirgenmiş ve yükseltgenmiş tekrarlayan birimlerden oluşan kimyasal yapısı, b. tamamen indirgenmiş polimer, c. yarı-yükseltgenmiş polimer, d. tamamen yükseltgenmiş polimer.....	40
Şekil 2.24 Elektrokimyasal sentezde üçlü elektrot düzeneği: Monomer ve elektrot çözeltisine batırılmış referans, çalışma ve zıt elektrotlar.....	42
Şekil 2.25 Anilinin polimerizasyonunda monomerin yükseltgenmesi.....	43
Şekil 2.26 Anilinin polimerizasyonunda radikal birleşmesi ve yeniden-aromatikleştirme prosesleri.....	44
Şekil 2.27 Anilinin polimerizasyonunda zincir ilerlemesi basamağı.....	44
Şekil 2.28 Anilinin polimerizasyonunda pernigranilin tuzunun emeraldin tuzuna indirgenmesi.....	45
Şekil 2.29 Polianilinin HCl ile katkılanması.....	45
Şekil 2.30 Emeraldin bazı iletkenliğinin HCl katkı çözeltisinin pH'na bağlı olarak değişimi.....	46
Şekil 2.31 İçerdiği nanomalzeme türüne göre piyasadaki ürün sayısı.....	48
Şekil 2.32 'Yukarıdan aşağıya' ve 'aşağıdan yukarıya' yaklaşımları ile metal nanotanecik sentezinin şematik gösterimi.....	51
Şekil 2.33 Gümüş nanotanecik koloidi hazırlamada kullanılan lazer ablasyon sisteminin şematik gösterimi.....	52
Şekil 2.34.a. Elektrostatik, b. sterik olarak stabilize edilmiş metal nanotanecikler. İki muhtemel polimerik stabilizasyon biçimi; c. nanotaneciklerin ayrı polimer zincirleriyle stabilize edilmesi, d. çok sayıda nanotaneciğin tek bir polimer zinciri ile stabilize edilmesi, e. elektrosterik olarak stabilize edilmiş metal nanotanecikler.....	54
Şekil 2.35 Kapasitörler (elektrostatik), elektrokimyasal kapasitörler (süperkapasitörler), piller ve yakıt hücrelerinin spesifik enerji ve güç kapasiteleri.....	57
Şekil 2.36.a. Süperkapasitörlerde elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı, b. redoks kapasitansı.....	58
Şekil 2.37 Biyosensör yapısının şematik gösterimi.....	60
Şekil 2.38 Boyarlı duyarlı güneş hücresinin şematik diyagramı.....	62
Şekil 3.1 Grafen oksit tabakalarının AFM görüntüleri ve yükseklik profilleri.....	64
Şekil 3.2.a. Grafen tabakalarının SEM görüntüsü, b. Kalınlığı ~2 nm olan bir grafen tabakası.....	65
Şekil 3.3 Grafit (üst), grafen oksit (orta) ve grafenin (alt) Raman spektrumu.....	66
Şekil 3.4 Grafen oksit (GO) ve kimyasal indirgeme ile elde edilen grafenin (CCG) pH'ın fonksiyonu olarak zeta potansiyelleri.....	67
Şekil 3.5 Grafen oksit (GO) ve kimyasal indirgeme ile elde edilen grafenin (CCG) FTIR spektrumu.....	68
Şekil 3.6 Grafen/AgNP nanokompoziti sentezinin şematik gösterimi.....	70
Şekil 3.7 Grafit oksit, grafen ve Grafen/AgNP nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumu.....	71
Şekil 3.8 Grafen/AgNP nanokompozitinin, a. TEM, b. SEM görüntüsü.....	71
Şekil 3.9 Grafen/Ag filminin 0,1 M KCl içeren 1 mM K ₃ Fe(CN) ₆ çözeltisinde farklı tarama hızlarının uygulanması ile elde edilen CV eğrileri.....	72
Şekil 3.10 Gümüş nanotaneciklerinin grafen tabakaları üzerinde hazırlanması.....	73

Şekil 3.11.a.b. Grafen/AgNP nanokompozitinin farklı büyütmelelerde çekilmiş TEM görüntüleri, c. küçük taneciklerin tanecik boyut dağılımı, d. büyük taneciklerin tanecik boyut dağılımı.....	74
Şekil 3.12.a. Grafen oksit, b. grafen oksit/AgNP, c. grafen/AgNP nanoyapılarının Raman spektrumu.....	75
Şekil 3.13.a. Grafen oksit, b. grafen/AgNP nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumu.....	76
Şekil 3.14 Grafen/AgNP kompozitinin sodyum sitratla hazırlanmasının şematik gösterimi.....	76
Şekil 3.15.a. Grafit, b. grafit oksit, c. Grafen/AgNP-1, d. Grafen/AgNP-2, e.Grafen/AgNP-3 örneklerinin XRD analizleri.....	77
Şekil 3.16.a. Grafit oksit, b. Grafen/AgNP-1, c. Grafen/AgNP-2, d. Grafen/AgNP-3 örneklerinin SEM görüntüleri.....	78
Şekil 3.17 Grafen/AgNP-2 örneğinin farklı büyütmelelerde çekilmiş TEM görüntüleri...	79
Şekil 3.18.a. Grafen oksit, b. Grafen/AgNP örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları.....	80
Şekil 3.19 İki basamaklı indirgeme prosesinin şematik gösterimi.....	81
Şekil 3.20 Grafen Nanotabakaları/PANI kompoziti sentezinin şematik gösterimi.....	83
Şekil 3.21.a. Saf PANI nin SEM görüntüsü, b. Grafen nanotabakaların TEM görüntüsü, c. Grafen/PANI kompozitinin SEM, d. TEM görüntüleri.....	84
Şekil 3.22 Grafen, saf PANI ve Grafen/PANI kompozitinin XRD dokusu.....	85
Şekil 3.23 GNS, saf PANI ve GNS/PANI kompozitinin KOH elektrolitindeki CV eğrileri.....	86
Şekil 3.24 Grafen Nanotabakaları/PANI kompoziti sentezinin şematik gösterimi.....	88
Şekil 3.25.a. Grafen, b. grafen/PANI nanokompozitinin SEM görüntüsü.....	90
Şekil 3.26 1.0 mM 4-AP nin, a. çıplak GCE, b, Grafen/GCE, c. PANI/GCE, d. Grafen-PANI/GCE nin 0.1 M PBS (pH 7.0) da döngüsel voltamogramları.....	90
Şekil 3.27 0.2, 0.6, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 µM derişiminde 4-AP ün Grafen-PANI/GCE de diferansiyel puls voltamogramları.....	91
Şekil 3.28 Grafen-PANI/GCE de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 ve 100 µM derişiminde 4-Aminofenol ve parasetamolün DPVleri.....	92
Şekil 3.29 Saf PANI, grafen ve grafen/PANI kompozitinin Raman spektrumu.....	94
Şekil 3.30 Saf PANI, grafen ve grafen/PANI kompozitinin FTIR spektrumu.....	95
Şekil 3.31 Farklı zıt elektrotların fotoakım yoğunluğu- gerilim eğrileri.....	96
Şekil 4.1 Ardışık indirgeme yönteminin şematik olarak gösterimi.....	100
Şekil 4.2 Eşanlı indirgeme yönteminin şematik olarak gösterimi.....	101
Şekil 5.1 Ultrasonik etki sonucu tabakalarına ayrılan grafit oksitin elektrostatik itme sonucunda stabilize oluşunun şematik gösterimi.....	106
Şekil 5.2 Grafen oksitin AFM görüntüleri ve yükseklik profilleri.....	107
Şekil 5.3.a. Grafen oksit sulu dispersiyonu, b. PVP kullanılmadan hidrazin hidratla indirgenmiş grafen yapısı, c. PVP ile modifiye edilmiş grafen sulu dispersiyonu.....	109
Şekil 5.4 Grafenin AFM görüntüleri ve yükseklik profilleri.....	110
Şekil 5.5 Grafen oksit ve grafenin UV-görünür bölge spektrumu.....	110
Şekil 5.6 Şekil 5.6 Grafit oksit ve grafenin (Hidrazin hidrat/Grafit oksit (0,7 w/w uygulanılarak indirgenmiş grafen oksit) Raman spektrumları.....	112

Şekil 5.7 Grafen oksitin FTIR spektrumu.....	112
Şekil 5.8 Grafen oksit ve farklı sürelerde (1, 6 ve 24 saat) hidrazin hidrat (HH/GO = 0.7) ile indirgenmiş grafen oksitin FTIR spektrumları.....	113
Şekil 5.9 (a) Hidrazin hidrat/Grafit oksit (HH/GO) (0,7 w/w), (b) HH/GO (2 w/w), (c) HH/GO (0,7 w/w) (0,5 mg/mL grafen oksit derişimi) (d) 1 mg/mL derişimde grafen oksit uygulanılarak hazırlanmış grafen örneklerinin FTIR spektrumları.....	114
Şekil 5.10 Grafen örneğinin: a. SEM görüntüsü, b. EDS spektrumu.....	116
Şekil 5.11 Grafen örneğinin TEM görüntüleri.....	117
Şekil 5.12 AgNO ₃ /GO 1:1, 1:2, 1:4 ve 1:8 ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları.....	118
Şekil 5.13.a. AgNO ₃ /GO 1:1, b. 1:2, c. 1:4 ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	120
Şekil 5.14.a. AgNO ₃ /GO 1:1, b. 1:2, c. 1:4 ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin EDS grafikleri.....	121
Şekil 5.15.a,b. AgNO ₃ /GO 1:2 (40 mM AgNO ₃ çözeltisi, 150 mM NaBH ₄ çözeltisi) ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin TEM görüntüleri, c. gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı.....	122
Şekil 5.16.a,b,c,d. AgNO ₃ /GO 1:4 ile hazırlanan grafen/gümüş nanokompozitinin TEM görüntüleri, e. gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı.....	124
Şekil 5.17 40, 20 ve 10 mM AgNO ₃ sulu çözeltileri ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları (AgNO ₃ /GO 1:2 (w/w)).....	125
Şekil 5.18.a. 40 mM AgNO ₃ , b. 20 mM AgNO ₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (AgNO ₃ /GO 1:2).....	126
Şekil 5.19.a,b,c,d,e. 20 mM AgNO ₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO ₃ /GO 1:2, 150 mM NaBH ₄), f. gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı.....	128
Şekil 5.20 Farklı derişimlerde (5, 25, 75, 150, 200 mM) NaBH ₄ sulu çözeltileri ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları.....	129
Şekil 5.21.a. 5 mM, b. 25 mM, c. 75 mM, d. 150 mM, e. 200 mM, f. 400 mM NaBH ₄ sulu çözeltileri ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	131
Şekil 5.22.a,b,c,d,e,f. 5 mM NaBH ₄ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO ₃ /GO 1:2), g. gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı.....	133
Şekil 5.23.a,b,c,d,e. 25 mM NaBH ₄ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO ₃ /GO 1:2), f. gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı.....	134
Şekil 5.24.a,b,c,d,e. 75 mM NaBH ₄ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO ₃ /GO 1:2), f. gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı.....	136

Şekil 5.25.a,b,c,d,e. 200 mM NaBH ₄ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO ₃ /GO 1:2), f. gümüş nanotaneçiklerinin tanecik boyut dağılımı.....	137
Şekil 5.26.a,b,c,d. 400 mM NaBH ₄ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO ₃ /GO 1:2), e. gümüş nanotaneçiklerinin tanecik boyut dağılımı.....	139
Şekil 5.27 AgNO ₃ /NaBH ₄ 1:1, 1:2, 1:4 ve 1:8 ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları.....	140
Şekil 5.28 AgNO ₃ /NaBH ₄ : a. 1:2, b. 1:4, c. 1:8 ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitlerinin SEM görüntüleri.....	142
Şekil 5.29 Grafen ve grafen/gümüş nanokompozitinin (AgNO ₃ /grafit oksit = 0.5, 20 mM AgNO ₃ , 200 mM NaBH ₄ , AgNO ₃ /NaBH ₄ koşullarında hazırlanmış) Raman spektrumu.....	143
Şekil 5.30 40, 20 ve 10 mM AgNO ₃ sulu çözeltileri ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları.....	144
Şekil 5.31 Eşanlı indirgeme yönteminde 40-20-10 ve 5 mM AgNO ₃ sulu çözeltileri ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitlerinin FTIR spektrumları.....	145
Şekil 5.32.a. 40 mM AgNO ₃ , b. 20 mM, c. 10 mM AgNO ₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (AgNO ₃ /GO 1:2).....	146
Şekil 5.33.a. 40 mM, b. 20 mM, c. 10 mM AgNO ₃ çözeltisi ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin EDS grafikleri.....	147
Şekil 5.34.a,b,c,d,e. 40 mM AgNO ₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO ₃ /GO 1:2), f. gümüş nanotaneçiklerinin tanecik boyut dağılımı.....	149
Şekil 5.35.a,b,c,d,e,f,g. 20 mM AgNO ₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO ₃ /GO 1:2).....	150
Şekil 5.36 20 mM AgNO ₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinde gümüş nanotaneçiklerinin tanecik boyut dağılımı.....	151
Şekil 5.37.a,b,c,d,e,f,g. 10 mM AgNO ₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO ₃ /GO 1:2).....	152
Şekil 5.38 20 mM AgNO ₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinde gümüş nanotaneçiklerinin tanecik boyut dağılımı.....	153
Şekil 5.39 (14, 1 ve 0,1 M) hidrazin hidrat sulu çözeltileri ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları (hidrazin hidrat/grafen oksit: 1.4 (w/w)).....	154
Şekil 5.40 Farklı hidrazin hidrat miktarları (hidrazin hidrat /grafit oksit (0,7-1,4-2,1 w/w)) ile hazırlanan grafen/gümüş nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumları.....	155
Şekil 5.41 Polianilin örneğinin FTIR spektrumu.....	157
Şekil 5.42 Saf polianilin örneğinin SEM görüntüleri.....	158
Şekil 5.43 Saf polianilin örneğinin TEM görüntüleri.....	159
Şekil 5.44 Saf polianilin, GP5, GP20 ve GP50 örneklerinin FTIR spektrumu.....	161
Şekil 5.45 Saf polianilin, GP20 ve GP50 örneklerinin Raman spektrumu.....	162
Şekil 5.46.a. GP5, b. GP10, c. GP20 örneklerinin SEM görüntüleri.....	163
Şekil 5.47 GP20 örneğinin EDS grafiği.....	164
Şekil 5.48.a,b. GP20, c,d,e. GP50 örneklerinin TEM görüntüleri.....	165

Şekil 5.49 Saf polianilin, GAgP5, GAgP20 ve GAgP60 örneklerinin FTIR Spektrumu.....	167
Şekil 5.50 Saf polianilin, GAgP20 ve GAgP60 örneklerinin Raman spektrumu.....	168
Şekil 5.51.a. GAgP5, b. GAgP20 örneklerinin SEM görüntüleri.....	169
Şekil 5.52.a. GAgP5, b. GAgP20 örneklerinin EDS grafikleri.....	170
Şekil 5.53 GAgP20 örneğinin TEM görüntüleri.....	171
Şekil 5.54 GAgP60 örneğinin TEM görüntüleri.....	172

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Yaygın iletken polimerlerin iletkenlikleri ve katkılanma şekilleri.....	37
Çizelge 2.2 Piyasaya sürülmüş gümüş nanotanecik içeren ürünlerin kullanım alanları.....	48
Çizelge 3.1 Farklı miktarlarda hidrazin hidratlarla hazırlanan grafen örneklerinin elementel analiz sonuçları ve iletkenlik değerleri.....	69
Çizelge 3.2 Grafen/AgNP nanokompozitinin antibakteriyel testleri.....	80
Çizelge 3.3 Gümüş yokluğunda ve varlığında grafen ince filmlerinin yüzey direnci ve saydamlık ilişkisi.....	82
Çizelge 3.4 Hazırlanan örneklerin kapasitans değerleri.....	87
Çizelge 3.5 Kompozit ve saf bileşenlerin iletkenlik, 1. ve 5. döngülerindeki kapasitansları.....	89
Çizelge 3.6 Farklı zıt elektrotların boya duyarlı güneş hücreleri için fotovoltaiik parametreleri.....	96
Çizelge 5.1 Polianilin sentezi deneyleri ve elde edilen verim değerleri.....	156
Çizelge 5.2 Grafen/polianilin nanokompozit örneklerinin bileşimleri ve nanokompozit sentezinde elde edilen polianilin verimi.....	160
Çizelge 5.3 Grafen/gümüş/polianilin nanokompozit örneklerinin bileşimleri ve nanokompozit sentezinde elde edilen polianilin verimi.....	166

1. GİRİŞ

Polimer nanokompozitleri, kil gibi inorganik malzemelerin polimerler için dolgu maddesi olarak kullanılması ile ortaya çıkmışlardır. Sahip oldukları üstün özellikler polimer nanokompozitlerinin, pek çok endüstriyel uygulama için kullanımını ortaya koymuştur; ancak kilin elektriksel ve ısı iletkenliğinin düşüklüğü ve bu boşluğu doldurmak için süreli yayınlarda yaygın olarak uygulanan karbon nanotüplerin yüksek maliyetleri ve içerdikleri metalik safsızlıklar, hem düşük maliyette hem de çok işlevli bir malzemeye olan büyük bir ihtiyaç doğurmuştur. Grafen, düşük maliyeti ve sahip olduğu üstün elektriksel, optik, mekanik özellikler ve iki boyutluluğundan kaynaklanan geniş yüzey alanı nedeniyle son yıllarda büyük ilgi gören bir malzemedir. Grafen, kil ve diğer karbon temelli destek malzemelerine göre de daha üstün özelliklere sahiptir. Bu nedenle grafen temelli polimer nanokompozitlerinin üretimi gerek akademik gerekse başta elektrokimyasal uygulamalar olmak üzere endüstriyel anlamda giderek daha cazip hale gelmektedir.

Polimer/grafen nanokompozitlerinin hazırlanmasında iletken polimerler önemli bir yer tutmaktadır. İletken polimerler, metal ve yarı iletkenlere benzer elektriksel ve optik özelliklere sahip olan ve geleneksel polimerler gibi kolay sentezlenebilen polimerlerdir. Düşük maliyetli, kolayca sentezlenebilen ve yüksek iletkenliğe sahip bir iletken polimer olan polianilin, başta süperkapasitörler, biyosensörler ve elektrokimyasal sensörler olmak üzere pek çok elektrokimyasal uygulama için yüksek potansiyele sahip bir iletken polimerdir; polianilinin belirtilen uygulamaları için mekanik dayanımı ve elektriksel özelliklerinin geliştirilmesi için grafen uygun bir kompozit bileşenidir. Süreli yayınlarda grafenin, polianilinle yaptığı kompozitler gelişmiş elektrik iletkenliği, mekanik güç ve elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu belirtilmektedir.

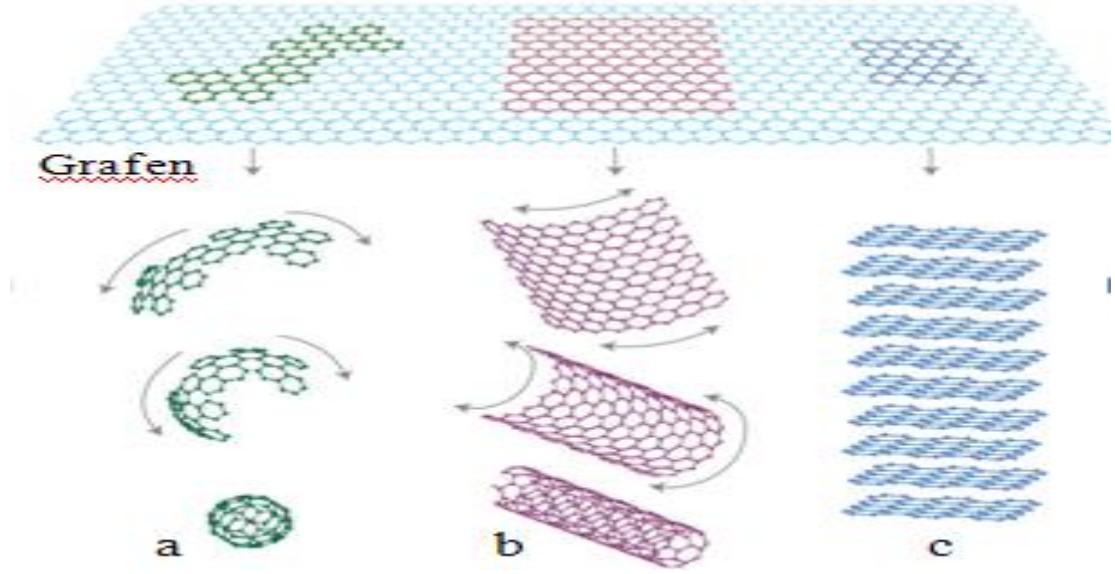
Grafen/polianilin nanokompozitlerinin elektrokimyasal uygulamalar için gerekli özellikleri, kompozit yapısına gümüş nanotaneceklerinin girişi ile daha da geliştirilebilir. Gümüş nanotanecekler altın, platin, paladyum gibi diğer metal nanotaneceklerle göre düşük maliyette olmanın yanı sıra diğerlerine göre daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Gümüş nanotaneceklerinin grafen-iletken polimer (polianilin) nanokompozit yapısına

girişinin nanokompozit iletkenliğini ve buna bağlı olarak elektrokimyasal performansını daha üst seviyelere çıkaracağı öngörülmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Grafen

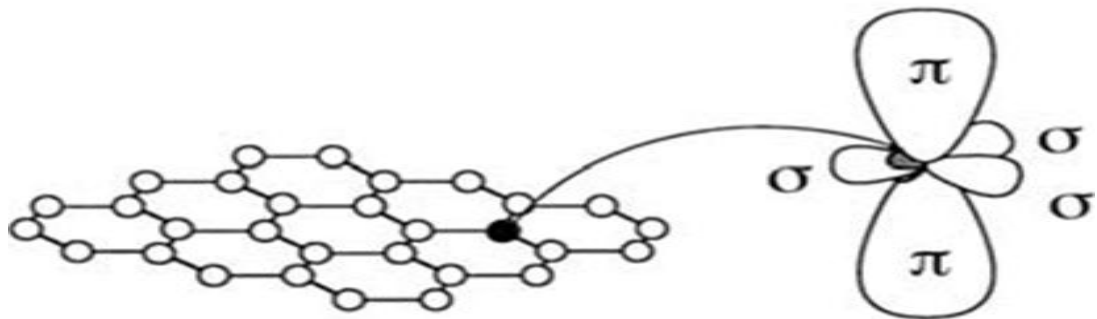
Bundan 70 yıl kadar önce Landau ve Peierls, iki boyutlu kristallerin termodinamik olarak kararsız olduklarını ve bu nedenle var olamayacaklarını ortaya atmışlardır. Teorilerine gerekçe olarak herhangi bir sonlu (finite) sıcaklıkta, düşük boyutlardaki kristal kafes yapılarındaki ısı dalgaları sonucu, atomlar arası uzaklıklara kadar atomların yer değiştirebileceğini göstermişlerdir. Bu kavram daha sonra, geniş kapsamlı deneysel çalışmaların ardından Mermin (1968) tarafından genişletilmiştir. Buna göre ince filmlerin erime sıcaklığının, film kalınlığının azalmasına bağlı olarak hızlı bir şekilde azaldığı ve bunun sonucunda düzinelerce atomik tabaka kalınlığında dahi filmlerin kararsız olduğu (adacıklara ayrıldığı ya da bozunduğu) öne sürülmüştür. Bu nedenle atomik monotabakalar uzun yıllar boyunca daha büyük üç boyutlu yapıların integral parçaları olarak düşünülmüşlerdir ve böyle 3D temelleri olmaksızın var olabileceğine ihtimal verilmemiştir. Bu ortak akıl grafenin deneysel olarak bulunmasıyla çürütülmüştür. Grafen, 2004 yılında Geim ve Novoselov tarafından keşfedilmiş ve kısa bir süre içerisinde teorik ve deneysel çalışan bilim insanlarının büyük ilgi görmeye başlamıştır. Bu ilginin nedeni atomik kalınlıktaki bu malzemenin sahip olduğu mükemmel mekanik, ısı, optik, elektronik ve elektrokimyasal özelliklerdir. Grafen, çok yüksek ısı ve elektrik iletkenliğine ve yüksek optik geçirgenliğe sahiptir. Atomik kalınlıkta olması nedeniyle evrendeki en ince ve bilinen en yüksek mekanik dayanıma sahip malzemedir. İki boyutlu yapısı nedeniyle yüzey alanı çok geniştir. Grafen, karbon atomlarının bir araya gelerek oluşturduğu iki boyutlu bir yapıdır. Bal peteği şeklinde bir kristal kafes yapısına sahiptir ve diğer tüm boyutlardaki grafit temelli malzemelerin temel yapı taşıdır. Grafen ve diğer boyutlardaki karbon malzemelerin yapıları şekil 2.1’de verilmiştir. Grafen sıfır boyutlu fullerenlere sarmalanabilir (a), bir boyutlu karbon nanotüplere silindirik şekilde katlanabilir (b) ya da üç boyutlu grafit şeklinde kümelenir (c) (Geim ve Novoselov 2007, Wei ve Liu 2010).



Şekil 2.1 Grafen: a. fulleren (0D), b. nanotüp (1D), c. grafitin (3D) yapısı (Geim ve Novoselov 2007)

2.2 Grafenin Yapısı

Grafen hibritleşmiş sp^2 bağlarına sahiptir. Grafen yapısındaki karbon atomları düzlemde üç σ bağı ve bu düzleme dik olarak uzanan bir π orbitaline sahiptir. Güçlü σ bağları, hekzagonal yapının katı omurgasını oluşturmaktadırlar. Bu nedenle grafenin mekanik özellikleri ve esnekliği üzerinde etkilidirler. Düzleme dik haldeki π bağı ise farklı grafen tabakaları ile etkileşimi ve grafenin iletkenliğini kontrol eder. Şekil 2.2’de grafenin kimyasal yapısı gösterilmiştir (Dubois vd. 2009, Choi vd. 2010).



Şekil 2.2 Grafen tabakasında düzlemsel σ bağları ve düzleme dik π orbitallerinin şematik gösterimi (Dubois vd. 2009)

Grafen genelde kümelenmiş tabakalarının sayısına göre sınıflandırılır: tek tabaka, çift tabaka ve birkaç tabaka (2-10 tabaka) grafen. Tabaka sayısı 10 dan fazla olan grafen ince grafit olarak adlandırılır. Grafen belirgin olan özelliklerini, tek, çift ve ya birkaç tabaka halindeki morfolojisinde korur; ancak avantajlı özellikler ince grafit formunda hala gözlenebilmektedir. Tabaka sayısının daha da artırılması ile grafenin özellikleri tamamen üç boyutlu yığın grafitin özellikleri ile uyumlu hale gelir (Artiles vd. 2011).

2.3 Grafen Üretim Prosesleri

Genel olarak grafen üretiminde mekanik katman kalkması, büyütme yöntemleri ve grafen oksitin indirgenmesi olmak üzere üç yöntem uygulanmaktadır.

2.3.1 Mekanik katman kalkması (exfoliation)

Grafit, birbirine zayıf van der Waals kuvvetleriyle (2 eV/nm^2) bağlanmış çok sayıda grafen tabakasının kümelenmesi sonucunda oluşan bir yapıdır. Bu nedenle bu bağların kırılması sonucunda yüksek saflıktaki grafitten grafenin elde edilebilir. Grafitteki bu oldukça zayıf bağların kırılması için gerekli olan kuvvet yaklaşık olarak $300 \text{ nN/}\mu\text{m}^2$ dir (Soldano vd. 2010).

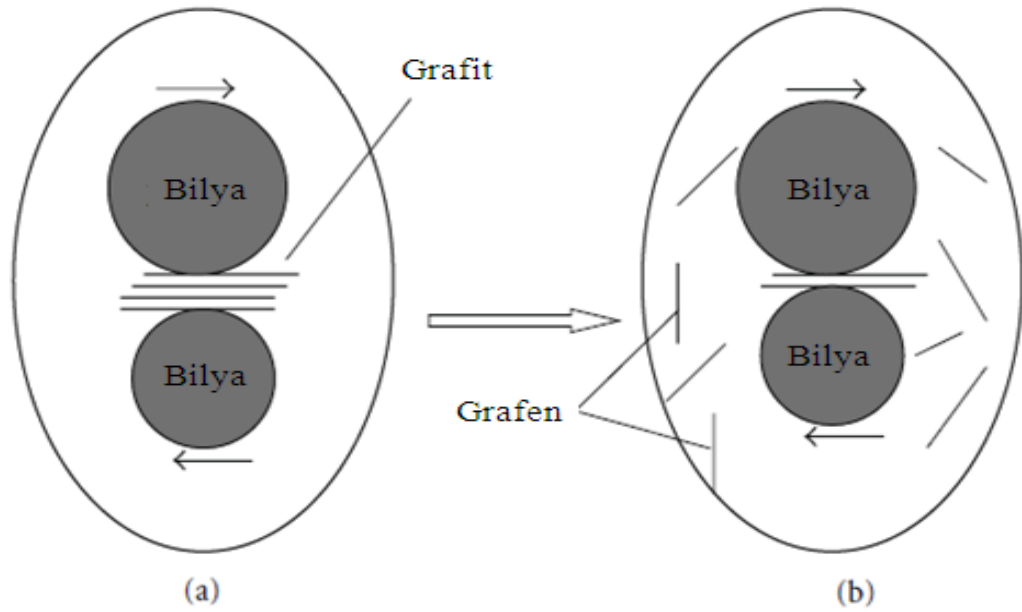
Mekanik katman kalkması yöntemi bu oldukça zayıf kuvvetin bir yapışkan bant yardımıyla koparılması ile gerçekleştirilir. Geim vd. (2004) oksijen plazması uygulayarak grafit üzerinde $5 \mu\text{m}$ derinlik ve $20 \mu\text{m}$ -2 mm genişliğinde kare şeklinde yapılar oluşturmuşlardır. Bu yapı daha sonra üstünde SiO_2 katmanı bulunan Si alttaşı üzerindeki fotoreziste preslenir ve iyi yapışma sağlanması amacıyla pişirilir. Kalın grafit pullarının kaldırılması amacıyla bir selobant yardımıyla tekrar tekrar soyulma işlemi gerçekleştirilir. Bu işlemin ardından üstünde ince grafit pulları bulunan Si alttaşı asetona daldırılır ve ultrasonik etki yardımıyla bol miktarda su ve propanol ile yıkanır. Sonuç olarak 10 nm 'den küçük kalınlıktaki ince tabakalar van der Waals ve kapiler kuvvetler yardımıyla SiO_2 üzerine kuvvetli bir şekilde yapışmış olarak elde edilir ve

atomik kuvvet mikroskopisi yardımı ile 1,5 nm'den daha ince grafen tabakaları belirlenebilir (Song ve Cai 2012).

Son yıllarda daha yüksek verimde grafen elde edebilmek amacıyla seloteyp yöntemine alternatif oluşturabilecek farklı mekanik katman kalkması yaklaşımlarına yönelik çalışmalar artış göstermektedir. Grafitin herhangi bir oksidasyon işlemine uğratılmaksızın, iyi seçilmiş bir organik çözücü içerisinde düşük güçte ultrasonik etkiyle grafit tabakalarını ayırarak grafen elde edilmesi bu yaklaşımlardan bir tanesidir. N-metilpirolidon gibi grafenin sahip olduğu yüzey enerjisi ile karşılaştırılabilir enerjiye sahip çözücüler, çözücü-grafen etkileşimleri ile grafen-grafen bağlarının sahip olduğu kuvveti dengeleyerek ultrasonik etki sonucunda ayrılan grafen tabakalarını stabilize edebilirler (Song ve Cai 2012).

Sıvı fazda grafenin katman kalkması olarak da adlandırılan bu yöntemde yüksek derişimde grafitten ayrılan grafen tabakalarını stabilize edecek bir organik çözücü ortamında, grafitin yüksek verimlerde tabakalarına ayrılması amaçlanmaktadır. Hernandez vd. 2008, NMP ortamında ultrasonikasyon etkisi sonucunda 0,01 mg/mL derişimde ve ~1 wt% verimde tek tabakalı grafen dispersiyonu elde etmişlerdir. İşlemin tekrarlanması ile grafit tabakalarının ayrılma veriminin 7-12 % ulaştığını belirtmişlerdir. Khan vd. 2011, NMP içerisinde, grafiti ~460 saat gibi uzun bir süre ultrasonik etki altında tutarak grafen dispersiyonu elde etmişlerdir. Hazırladıkları birkaç tabakalı grafen dispersiyonun derişimi yaklaşık olarak 2 mg/mL'dir. Liu ve Wang 2011, farklı organik çözümler içerisinde grafiti ultrasonik etkiyle tabakalarına ayırmıştır. Bu işlemi gerçekleştirirken grafen/çözücü ortamına NaOH eklemişlerdir. Ortamda bulunan NaOH grafit tabakalarının arasındaki boşluklara yerleşerek grafitin tabakalarına ayrılması işlemini kolaylaştırmış ve NaOH kullanılmayan koşullara göre tabakalara ayrılma verimini 20 kata kadar artırmışlardır. Novoselov 2011, dimetilformamid (DMF) içerisinde ultrasonik etki yardımıyla grafiti tabakalarına ayırmıştır. Elde edilen dispersiyonun 13000 rpm hızda santrifüjlenmesi sonucunda çöken tabakalarına yeterince ayrılmayan grafiti ayırmış, süpernatantta kalan yapının ise tek ya da birkaç tabakalı grafen olduğunu belirlemiştir.

Grafitin mekanik katman kalkması yöntemi ile tabakalarına ayrılması ile grafenin elde edilmesi konusunda bir başka alternatif yaklaşım ise ıslak bilyalı değirmende öğütme yöntemidir. Grafit tabakalarının arasındaki zayıf van der Waals kuvvetlerinin, öğütme yoluyla sağlanan bir basit mekanik kayma kuvvetinin uygulanması ile ortadan kaldırılması ve grafitin grafen tabakalarına ayrılarak, ayrılan tabakaların bir organik çözücü içerisinde izole edilmesi prensibine dayanır (Hur ve Park 2012). Şekil 2.3’de ıslak bilyalı değirmende öğütme yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



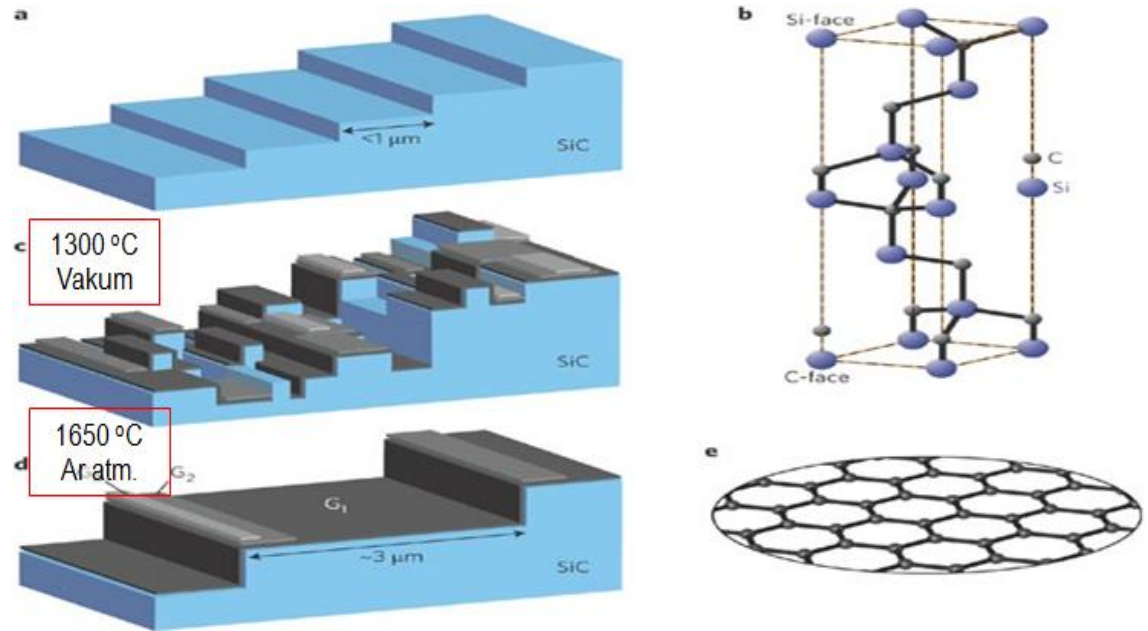
Şekil 2.3 Islak bilyalı değirmende öğütme yönteminde a. Çözücü içerisinde dispers olan grafitin bilyalarla öğütme prosesi ile tabakalarına ayrılması, b. Çözücü ortamında grafen tabakalarının oluşumu (Zhao vd. 2010)

Mekanik katman kalkması yöntemi uygulanması basit bir yöntemdir. Bu yöntem ile elde edilen grafen yapı ve elektriksel özellikleri bakımından en kaliteli grafendir. Bunun başlıca nedeni, başlangıç malzemesi olan kristal grafitin yüksek kalitesidir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı çok düşük ölçekte ürün elde edilebilmesidir. Bu durum bu yöntemin kullanımını önemli ölçüde sınırlamaktadır. Bu nedenle yüksek miktarda grafene olan talebin giderilmesi amacıyla bilim insanlarının grafen üretimi için kimyasal yöntemlere ilgisi artmıştır (Soldano vd. 2010, Song ve Cai 2012).

2.3.2 Büyütme yöntemleri

SiC ün termal bozunması

Silisyum karbürün vakum ortamında yaklaşık olarak 1300 °C de tutulması silisyum atomlarının uzaklaşması ve bu esnada geride kalan karbonca zengin yüzeyin yeniden organize olarak grafitleşmesidir. Süblimleşmenin dikkatli kontrolü ile tüm SiC wafer üzerinde, bazen tek tabakalı grafenin de olduğu çok ince bir grafen kaplaması oluşur. Vakum ortamında SiC ün karbon yüzünün grafitleşmesi sırasında yüzey pürüzlenmesi gerçekleşir. Bu pürüzlenme, derin çukurların oluşmasına ve buna bağlı olarak grafen kalınlık boyut dağılımının geniş olmasına ve kristal yapının yanal boyutlarda genişlemesine engel olur. Bu işlem vakum atmosferi yerine 900 mbar da argon atmosferinde 1650 °C’de gerçekleştirilirse, vakum ortamında oluşan çukurlaşmaların yerine çok daha pürüzsüz bir yapıyla beraber kristal yapının basamak uçları dışında gerçek anlamda tek tabakalı grafen oluşur. Şekil 2.4’de SiC’ün termal bozunması sonucu grafitleşmenin şematik gösterimi verilmiştir (Sutter 2009, Soldano vd. 2010,).



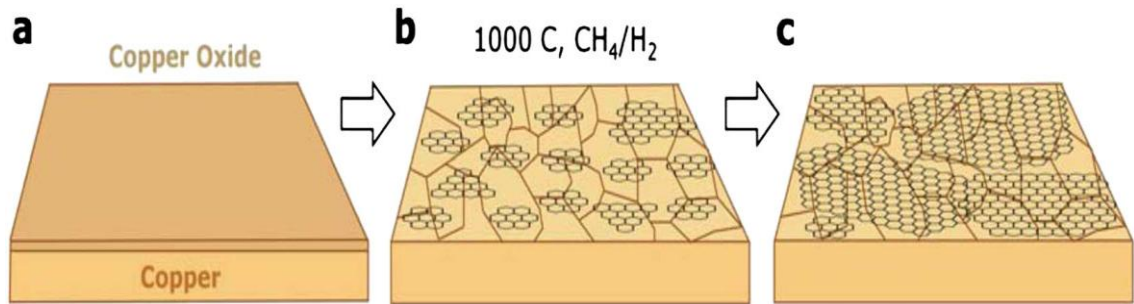
Şekil 2.4 SiC ün grafitleşmesi, a. SiC ün başlangıç yüzeyi, b. 6H-SiC ün birim hücresi, c. vakum-grafitleşmiş SiC ün şematik morfolojisi, d. Ar atmosferinde SiC morfolojisi, e. G1: tek tabakalı grafen yapısı (Sutter 2009)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi

Grafenin büyütme yöntemlerinden bir diğeri ise metalik yüzeyler üzerinde kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemidir. Hidrokarbonların bir metal yüzey üzerinde grafitik malzemelere bozunması temeline dayanır. Özellikle karbon nanotüplerin seri üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Yukarıda ifade edilen mekanik katman kalkması ve grafit oksitin indirgenmesi gibi ‘top down’ (yukarıdan aşağıya) yöntemlerin aksine, kimyasal buhar biriktirme yöntemi, bir alttaş üzerinde geniş yüzey alanına sahip grafen filmlerinin üretilmesine olanak tanıyan bir ‘bottom up’ (aşağıdan yukarıya) yöntemidir. 1960’lı yıllarda CVD yöntemi uygulanarak, Ni ve Pt yüzeyleri üzerinde grafit tabakalarının oluşturulması, grafen üretimi için araştırmacıların bu yöntemle yeniden başvurmasına neden olmuştur. Metal yüzeyler bu dönüşümü etkin bir şekilde katalizler. Co, Ir, Ru, Pt, Ni ve Cu gibi geçiş metalleri katalizör olarak kullanılabilir. Metal alttaşlar maliyet, (grain) tane boyutu, aşındırma yeteneği (etcability) ve yarıiletken endüstrisi tarafından kabul edilme gibi kriterler temel alınarak seçilmektedir. Bu nedenlerden dolayı ucuz polikristaller olan Ni ve Cu alttaşları diğer adaylara göre çok daha fazla dikkat çekmiştir. Bu alttaşların bir başka avantajı ise sentezlenen grafen filmlerinden kolaylıkla ayrılabilirler. CVD yönteminin önemli dezavantajlarından birisi, kuvvetli metal-grafen etkileşimidir (Hur ve Park 2012, Song ve Cai 2012).

Metal içerisindeki karbon çözünürlüğü ve soğutma hızı, hazırlanan grafen filmlerinin kalınlığını belirleyen en önemli parametrelerdir. Karbon çözünürlüğü yüksek olan bir geçiş metali olan Ni üzerinde, yüksek karbon çözünürlüğünün sonucu olarak çoğunlukla çok tabakaya sahip grafen filmleri hazırlanır. Karbon-metal katı çözeltisinin soğutulması ile birlikte öncelikle karbon atomları çözeltiden ayrılarak grafen filmini oluştururlar, ancak bu aşamayı fazla karbonun çöküşü izler. Fazla karbonun yüzey üzerine çöküşü, tüm polikristal Ni alttaşı boyunca grafen filminin kalınlaşmasının nedeni olarak gösterilmektedir. Ayrıca tane ve sınır bölgelerinde karbonun difüzyonu düzensiz olduğu için grafen filmlerinin kalınlığının tek düze olarak belirlenmesi de oldukça güçtür (Hur ve Park 2012, Song ve Cai 2012).

Ni alttaşın aksine Cu, geçiş metalleri arasında karbon ilgisi en düşük olan metaldir ve Ni ile karşılaştırıldığında çok düşük karbon çözünürlüğüne sahiptir. Bu durum 1 cm x 1 cm gibi geniş yüzey alanlarına sahip tek düze ve tek tabakalı grafen tabakalarının Cu alttaşlar üzerinde sentezlenmesine olanak tanımaktadır. Grafenin Cu yüzeyi üzerinde büyümesi üç aşama halinde gerçekleşmektedir. İlk olarak, tane büyümesi ve alttaş yüzeyindeki kusurların giderilmesi amacıyla, Cu filmi üzerinde, bakır oksit hidrojen atmosferi altında tavlama yoluyla indirgenir. İkinci aşamada ön işleminden geçirilmiş Cu yüzeyi üzerinde tek düze grafen adacıkları çekirdekler. Alttaş Cu tanelerinin kristallografik yönelimlerine bağlı olarak bu başlangıç grafen bölgeleri farklı kafes yönelimlerine sahip olabilir. Son aşamada ise, başlangıç grafen bölgeleri zaman ilerledikçe büyüyerek birleşirler ve Cu yüzeyi üzerinde sürekli bir grafen filmi oluştururlar. Cu alttaş üzerinde grafen sentezi aşamaları Şekil 2.5’de gösterilmiştir. Üzerinde grafen filminin bulunduğu Cu alttaşın, bir asitle aşındırma banyosunda grafen membranının çözücü içinde yüzüne kadar tutulması ile grafen filmi Cu alttaştan ayrılır (Hur ve Park 2012, Song ve Cai 2012).



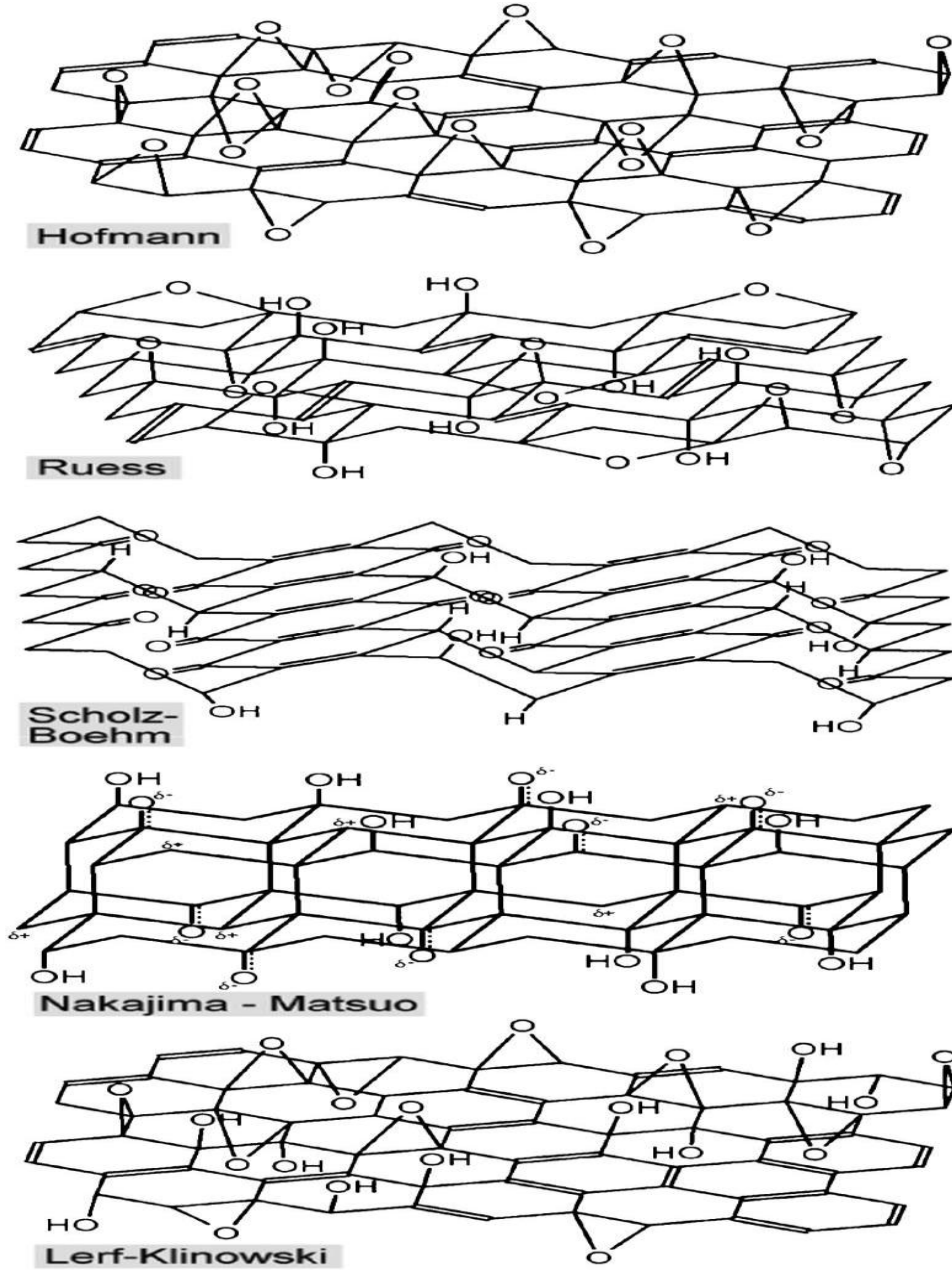
Şekil 2.5 Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafenin bakır üzerinde sentezlenmesinin üç ana aşaması: a. bakır oksitle kaplanmış bakır folyo, b. grafen adacıklarının çekirdeklenmesi, c. grafen tabakalarının farklı kafes yönelimleri ile büyümesi (Hur ve Park 2012)

2.3.3 Grafen oksitin indirgenmesi

Kimyasal İndirgenme Yöntemi

Kimyasal indirgenme, bir kimyasal indirgeyici yardımıyla seyreltik alkali ortamda, grafit oksitin ultrasonik etkiyle tabakalarına ayrılarak grafen oksit eldesi ve daha sonra

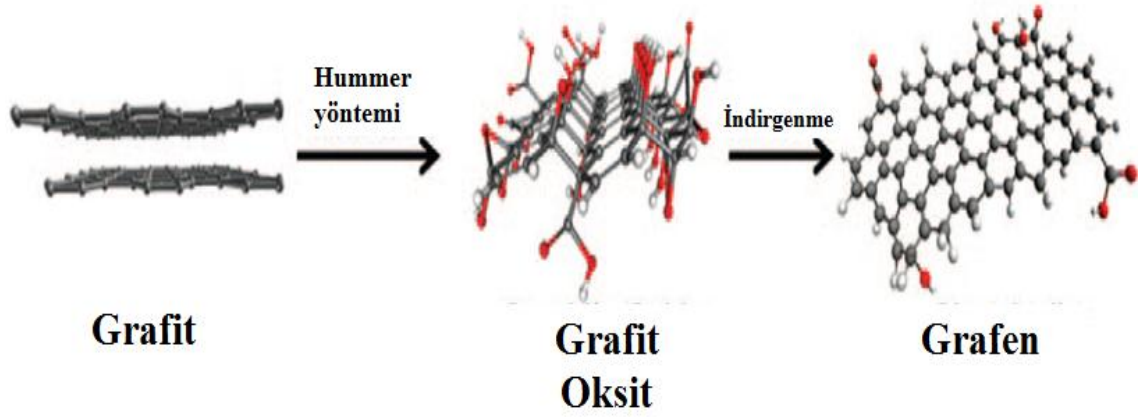
bir kimyasal indirgeyici yardımı ile grafen oksitin indirgenmesi aşamalarından oluşan bir yöntemdir. Grafitin oksidasyonu 1859 yılında Brodie'nin potasyum klorat ve nitrik asiti oksidant olarak kullanması ile ortaya çıkmıştır. Bundan 40 yıl sonra Staudenmaier Brodie'nin yöntemini potasyum kloritin tekli beslenmesini (single feeding) çoklu besleme yöntemi ile değiştirerek ve asitliği artırmak için sülfürik asit ekleyerek geliştirmiştir. Günümüzde Hummer ve Offerman tarafından icat edilen Hummer (1959) yöntemi grafit oksit üretim yöntemleri içerisinde en popüleridir. Bu yöntemde potasyum permanganat ve sülfürik asit oksidant olarak kullanılmıştır. Grafitteki karbon tabakalarında bulunan kusurlu bölgelerin, oksidantlar tarafından π -konjuge yapının bozulması ile beraber, fonksiyonel grupların olduğu bölgeler olduğu gösterilmiştir. Grafit yapısındaki kusurların kompleksliği nedeniyle, grafitin oksidasyon mekanizmasının açık olarak ortaya konulması oldukça güçtür. Aynı nedenden dolayı indirgenme mekanizmasının anlaşılması açısından grafit oksitin kimyasal yapısının belirlenmesi oldukça düşündürücü bir konudur. Şekil 2.6'da grafit oksit için önerilen bazı modeller verilmiştir. Günümüzde bu modeller arasında en çok kabul göreni Lerf-Klinowski modelidir. Bu model şu temel özellikleri içermektedir: (1) Grafit oksitin taban düzlemi okside olmamış benzen halkaları ve hidroksil ve epoksi (1,2-eter) gruplarına sahip altılı alifatik halkalardan oluşmaktadır. Bu iki bölgenin boyutları oksidasyon derecesine bağlı olarak değişmektedir; (2) hidroksil ve epoksi gruplarının konumları birbirlerine oldukça yakındır ve bu fonksiyonel grupların dağılımı rastgeledir. (3) karboksil grupları karbon tabakalarının kenar bölgelerinde oluşmaktadır (Song ve Cai 2012).



Şekil 2.6 Grafit oksit için önerilmiş modellerin yapısı (Song ve Cai 2012)

Grafen oksitin indirgenmesi yöntemi, grafit için bir kimyasal katman kaldırma yöntemidir. Bu yöntemde grafit içerisindeki grafen tabakalarının arasına küçük moleküllerin girişi van der Waals moleküler çekimini (cohesive force) zayıflatır. Araya giren moleküllerin bozunması, yüksek bir gaz basıncı üreterek tabakaların gevşemiş kümelenmesini dağıtır. Bunun sonucu olarak oluşmuş olan grafit oksit yapısında sp^2 kafesi kısmen sp^2 - sp^3 tabakası haline bozunur. Bu bozunma ile ayrıca tipik grafit tabakaları arasındaki uzaklık 0.34 nm den 0.65-0.75 nm ye kadar artar.

Ultrasonikasyonla grafit oksitin daha ileri ayrışması ile ayrı grafen oksit tabakaları oluşur. Araya giren moleküllerin bozunması sonucunda grafen yapısına fenol, epoksi ve karboksil grupları girer. Bu fonksiyonel gruplar grafen oksitin polar çözücüler içerisinde kolloidal kararlılığa sahip süspansiyonlar oluşturmalarını sağlar; ancak grafen oksit grafenin aksine yalıtkan bir malzemedir. Elektriksel olarak yalıtkan olan epoksi, hidroksil ve karboksil grupları içeren grafen oksitte, örneğin hidrazin yardımıyla oksijenli fonksiyonel gruplar kimyasal indirgenme yolu ile uzaklaştırılır. Böylece sp^2 ağı yeniden önemli ölçüde eski haline gelerek iletken grafen yapısı elde edilir. Şekil 2.7’de grafenin kimyasal indirgenme yolu ile eldesinin şematik gösterimi verilmiştir (Pumera 2009, Soldano vd. 2010).



Şekil 2.7 Grafitin grafene kimyasal indirgenme yolu ile dönüşümünün moleküler modelleri (Allen vd. 2010)

Grafen oksitin kimyasal olarak indirgenmesi yöntemi yüksek sıcaklıklarda ısıtma, özel makine-teçhizat ya da indirgenme ortamı gerektirmeyen bir yöntem olmasından dolayı düşük maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntem basit, hızlı ve büyük ölçekte ürün elde edilebilmesi gibi avantajlara da sahip olması nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir (Pumera 2009, Soldano vd. 2010, Pei ve Cheng 2012).

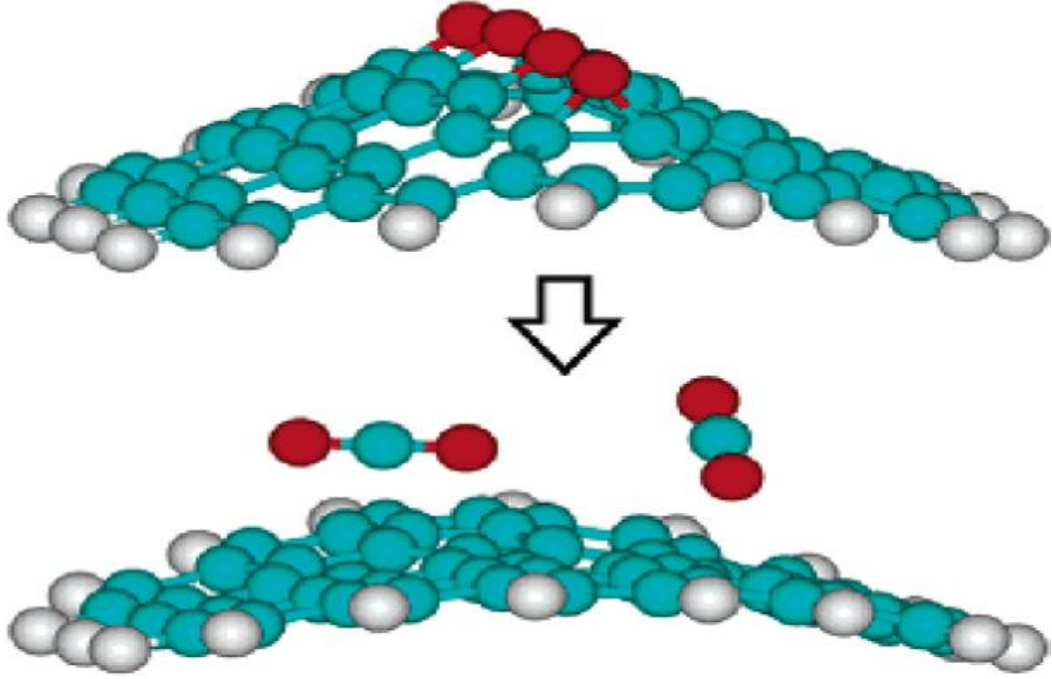
Kimyasal olarak indirgenen grafen oksit tabakaları, fonksiyonel grupların önemli ölçüde uzaklaşması sonucunda, tabakaların hidrofobik yapısı nedeniyle tersinmez aglomerasyonlar oluşturur. Bu grafen aglomerasyonları, grafen tabakalarının su ve organik çözücüler içerisinde dispers olmasını önler ve buna bağlı olarak daha ileri

işletime olanak tanımaz. Bu nedenle grafen nanotabakalarının su ve organik çözücüler içerisinde dispers edilebilmeleri için çeşitli yollar izlenir. Kovalent kimya grafenin çeşitli çözücüler içerisinde çözünmesi için uygulanabilmektedir. Esterleşme, amidasyon gibi tepkimeler sonucunda grafen yapısına pendant grupların girişi grafenin çözünebilirliği üzerinde etkindir; ancak bu kovalent kimya, grafen tabakaları üzerindeki bazı karbon atomlarının sp^2 yapısını kovalent bağların varlığı nedeniyle sp^3 yapısına dönüştürür. Bu durum saf grafenin elektronik yapısının bozulmasına ve elektrik iletkenliğinin azalmasına neden olur. Son yıllarda kimyasal olarak indirgenen grafenin kovalent olmayan yollarla çözünmesi üzerine çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Grafen, piren türevi, poli(4-stirensülfonat) (PSS), polietilenfenilen gibi yapısında negatif yük taşıyan suda çözünabilen π -zengin moleküllerle π - π etkileşimleri sonucunda çözünabilir hale gelmektedir. Bu durumlarda, π - π etkileşimleri grafen/(poli)elektrolit birleşiminin oluşumunu destekler. Daha sonra grafen tabakaları üzerindeki, polielektrolitlerin arasındaki yük itmeleri (charge repulsion), grafen bileşenlerinin dispersiyonunu sağlar. Belirtilen yöntemlerin dışında grafen nanotabakalarının polivinilpirolidon (PVP) ile modifiye edilmesi büyük önem taşır. PVP'nin yapısı iyonik değildir ve grafen tabakalarıyla aralarında hidrofobik etkileşimler grafen tabakalarının çözücü ortamında dağılmasını sağlar. Bu şekilde çözünabilen grafen hazırlanmasının bazı avantajları bulunmaktadır. Öncelikle tamamen kovalent olmayan bir kimyasal yöntem olduğu için, kimyasal olarak indirgenmiş grafen yapısındaki karbon atomlarının sp^3 elektronik yapısına dönüşümü önlenir. Bu yöntem, π -zengin polielektrolit için moleküler tasarım gerektirmez. Ayrıca yüksek derişimlerde (mg/mL) grafen nanotabakalarının çözücü ortamında dağılımına olanak sağlar (Yoon ve In 2011). Bu yöntemde PVP kullanımının bir başka avantajı da PVP'nin grafen/gümüş nanokompozitin hazırlanmasında grafen dışında oluşan gümüş nanotanecikleri için de stabilizör rolü üstlenmesidir. Böylece hazırlanan gümüş nanotanecikleri grafen nanotabakaları üzerinde bir araya gelmeden homojen şekilde biriktirilebilir.

Isıl İndirgenme Yöntemi

Grafit oksit ısıtma tavlama prosesi adı verilen bir ısıtma işlemi ile de indirgenebilmektedir. Grafit oksit araştırılmalarının ilk aşamalarında grafit oksit tabakalarına ayrılması ile grafit elde edilmesi amacıyla hızlı ısıtma (> 2000 °C/dakika) işlemi kullanılmaktaydı. Bu tabakalara ayrılma işleminin mekanizması genel anlamda hızlı ısıtma prosesi sırasında, grafit tabakaları arasında oksijen içeren fonksiyonel grupların bozunması sonucu oluşan CO ve CO₂ gazlarının ani genişlemesidir. Ani sıcaklık artışı, karbon düzlemine bağlı halde bulunan oksijenli fonksiyonel grupların gazlara bozunmasına neden olur. Bu nedenle yığın halde bulunan tabakaların arasında çok büyük bir basınç üretilir. Üretilen bu basınç grafit oksit tabakalarını ayırmak için yeterlidir (Pei ve Cheng 2012).

Grafit oksitten ayrılan tabakalar, grafit oksit yerine grafit adını almaktadır çünkü hızlı ısıtma prosesi grafit oksit tabakalarının ayrılmasının yanı sıra yüksek sıcaklıkta oksijen içeren grupların bozunması nedeniyle grafit tabakalarındaki fonksiyonel grupların da indirgenmesini sağlar. Bu ikili etki, grafit oksit ısıtma genişlemesini, yığın miktarda grafit üretimi konusunda önemli bir alternatif yapmaktadır; ancak bu prosedürle küçük boyutlarda ve buruşuk yapıda grafit tabakaları elde edilebilmektedir. Bunun temel nedeni oksijen içeren grupların bozunması ile karbon düzleminden karbon atomları da uzaklaşmaktadır. Bu durum karbon dioksit salımının yol açtığı grafit tabakalarının yapısal olarak bozulmadan kaynaklanmaktadır, böylece grafit tabakaları küçük parçalara ayrılır. Şekil 2.8’de gösterildiği gibi karbon tabakaları bozulur. Bu yapısal bozunma grafit nanotabakalarının elektriksel iletkenliğinin önemli ölçüde azalması ile sonuçlanır (Pei ve Cheng 2012).



Şekil 2.8 Hızlı ısıtma prosesi ile grafit oksitten grafene geçişin atomik modeli (Pei ve Cheng 2012).

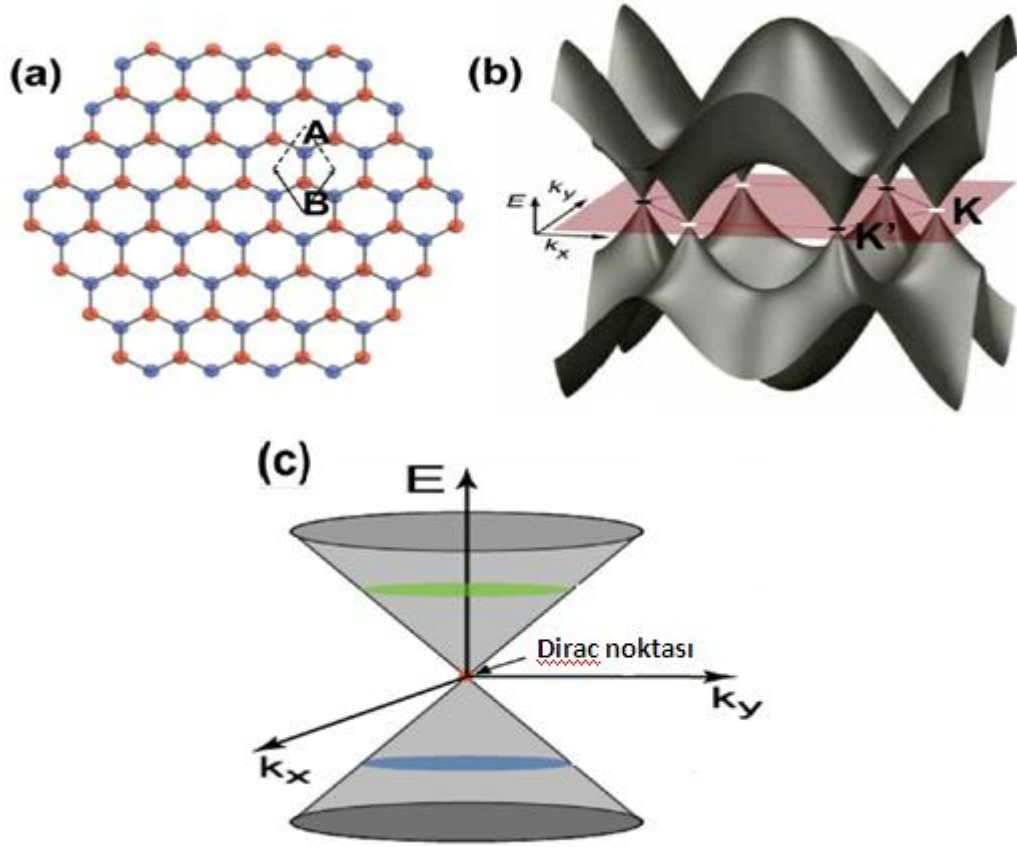
Bu prosedür için alternatif bir yol ise sıvı faz içerisinde grafit oksitin tabakalarına ayrılmasıdır. Bu yöntem daha büyük boyutlara sahip grafen nanotabakalarının sentezlenmesine olanak tanır. İndirgenme işlemi film ya da toz gibi makroskopik yapıların oluşumu sonrasında inert ya da H_2 gazı gibi bir indirgeyici atmosfer ortamında tavlama yolu ile gerçekleştirilir (Pei ve Cheng 2012).

Yüksek sıcaklıkta tavlama ile grafit oksitin indirgenmesi etkin bir yöntemdir; ancak bazı önemli dezavantajları bulunmaktadır. Bu işlem yüksek sıcaklık gerektirdiği için yüksek miktarda enerji tüketimine neden olmaktadır. İndirgenme işlemi grafit oksit filmi gibi yapılar üzerinde uygulanıyorsa yapının genişlemesinin önlenmesi amacıyla sıcaklık artışının olabildiğince düşük olması gerekmektedir; çünkü hızlı ısıtma grafit oksit tabakalarının ayrılmasının yanında hazırlanan makroskopik grafit oksit yapısının genişleme nedeniyle patlamasına da neden olur. Makroskopik grafit oksit yapılarının bir alttaş üzerinde hazırlanması durumunda ise alttaş malzemesinin seçimine dikkat edilmelidir. Yüksek sıcaklık uygulanması nedeniyle cam ya da polimerler gibi düşük erime sıcaklığına sahip malzemeler alttaş olarak kullanılamaz (Pei ve Cheng 2012).

2.4 Grafenin Özellikleri

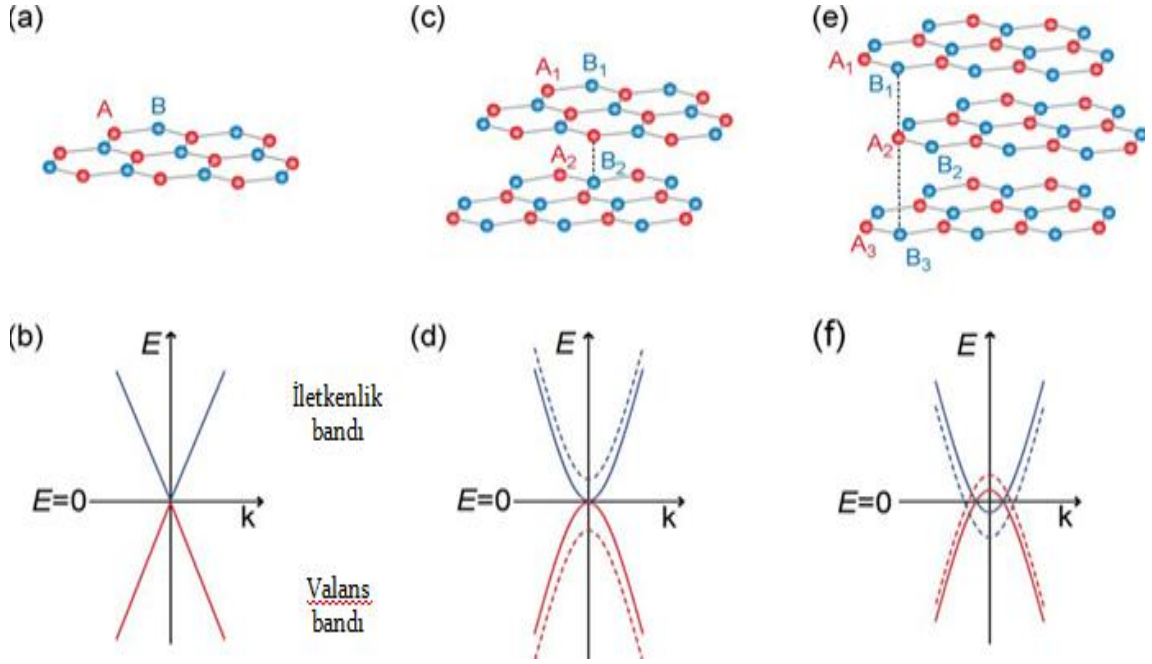
2.4.1 Grafenin elektronik özellikleri

Grafene yönelik ilginin temel nedenlerinden bir tanesi sahip olduğu olağan dışı elektronik özellikleridir. Tek atom kalınlığında birbirleriyle etkileşmeyen π ve π^* halleri nedeniyle, grafen yapısında bulunan π elektronları ideal bir 2D sistem sağlar. Gömülü haldeki yarıiletken arayüzeylerinde oluşan geleneksel 2D sistemlerinin aksine bu yapı fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar ve ölçümler için uygundur. Grafenin hekzagonal kristal kafes yapısında iki karbon atomundan oluşan birim hücreler bulunmaktadır (Şekil 2.9.a). Bu nedenle grafen kendine özgü bir band yapısına sahiptir. π halleri valans bandı, π^* halleri ise iletkenlik bandı olarak ifade edilir. Bu iki band nötrülük noktaları denilen altı ayrı noktada birbirleriyle çakışır. Yapının simetrikliği nedeniyle bu altı nokta K ve K' olarak ifade edilen ve birbirlerinden tamamen bağımsız halde bulunan iki ayrı noktaya indirgenir (Şekil 2.9.b). Elektron aktarımı ile ilişkili olan düşük enerji seviyelerinde lineer bir dağılıma sahiptirler ve şekil 2.9.c'de verildiği gibi band yapısı E_{Dirac} 'da birbirleriyle çakışan iki koni olarak görülmektedir. Bunun nedeni π ve π^* hallerinin etkileşmemelerine karşın çakışmalarının mümkün olmasıdır. Bu bandların E_{Dirac} noktasında çakışmaları dolayısıyla grafende band aralığı sıfırdır. Bu nedenle grafen band açıklığı olmayan bir yarıiletken olarak tanımlanmaktadır (Avouris 2010).



Şekil 2.9.a. Grafenin hekzagonal kristal kaves yapısı ve iki atomdan (A ve B) oluşan birim hücre, b. grafenin 3D band yapısı, c. grafenin konik düşük enerji spektrumu (Avouris 2010)

Grafen yapısında tabaka sayısının değişimi elektronik yapının da önemli ölçüde değişimine neden olmaktadır. Tek tabakalı ve çift tabakalı grafende valans bandı ve iletkenlik bandı tek bir nokta üzerinde kesişir. Bu nedenle tek ve çift tabakalı grafen, band aralığı olmayan yarı iletkenler olarak ifade edilir. Birkaç tabakalı grafenin band yapısında da band aralığı yoktur. Valans bandı ve iletkenlik bandı çakışmış haldedir. Tabaka sayısının artmasıyla yapı artarak metalik hale dönüşür. İki ve daha fazla tabakaya sahip grafen üzerine dik bir elektrik alanın uygulanması, grafenin band yapısını değiştirir. Tek tabakalı grafenin band yapısı üzerine elektrik alanın etkisi olmamıştır. Şekil 2.10 tek, çift ve üç tabakaya sahip grafenin kristal yapısı, band yapısı ve uygulanan dik elektrik alanın etkisi gösterilmiştir (Cracuin vd. 2011).



Şekil 2.10.a,b. tek tabakalı grafen, c,d. çift tabakalı grafen, e,f. üç tabakalı grafenin kristal yapısı (üst) ve şematik band yapısı (alt) (Cracuin vd. 2011).

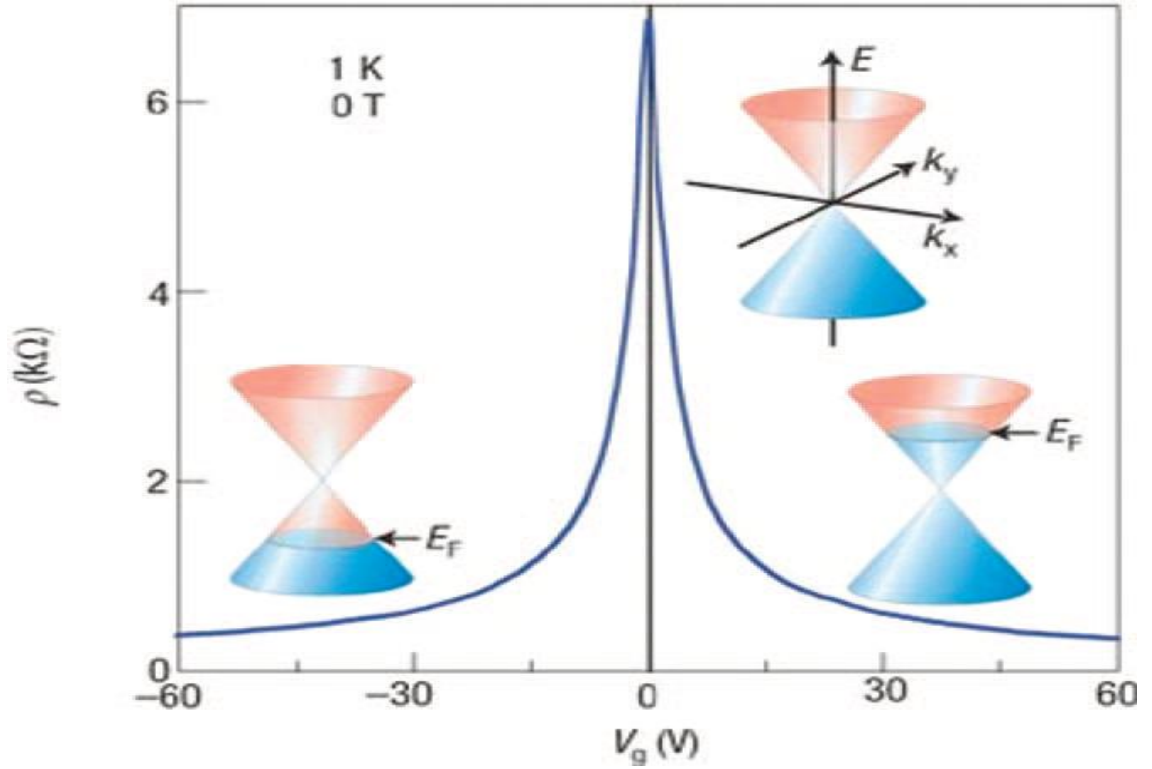
b. d. ve f. de sürekli çizgiler dik elektrik alan yokluğunda grafen malzemesinin sahip olduğu şematik band yapısını, kesikli çizgiler ise dik elektrik alanının uygulanması ile oluşan band yapısını göstermektedir

İletkenliği belirleyen önemli parametreler olan yük yoğunluğu ve yük devinirliği (charge carrier mobility) grafen için oldukça yüksektir ($10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Bu değer silikon gibi tipik yarıiletken malzemelerin sahip olduğu yük devinirliğinden 10^2 - 10^3 kat daha yüksektir, buna bağlı olarak grafen, oda sıcaklığında bilinen en düşük dirence sahip olan gümüşe göre daha düşük dirence sahiptir (10^{-6} ohm-cm) (Choi vd. 2010, Weiss vd. 2012).

Tek tabakalı grafen, lineer elektronik band dağılımına sahiptir. Bu nedenle bu yapıdaki yük taşıyıcıları kütesizdirler ve hızları ışık hızının $1/300$ 'ü olarak ile ifade edilir. Bu nedenle grafen yapısında yük taşıyıcıları, metal ve yarıiletkenlerdeki normal yük taşıyıcılarının aksine relativistik tanecikler olarak tanımlanır. Tabaka sayısının artmasıyla grafen yapısında yük taşıyıcıları belli bir kütleye sahip olur ve buna bağlı olarak hızları da ışık hızına göre daha düşüktür. Grafenin olağanüstü yük aktarımı özelliklerinin temel nedeni sahip olduğu yüksek kaliteli 2D kristal yapısıdır. Bu yüksek kaliteli kristal yapı, yük aktarımını sınırlayan saçılım merkezleri rolü oynayan

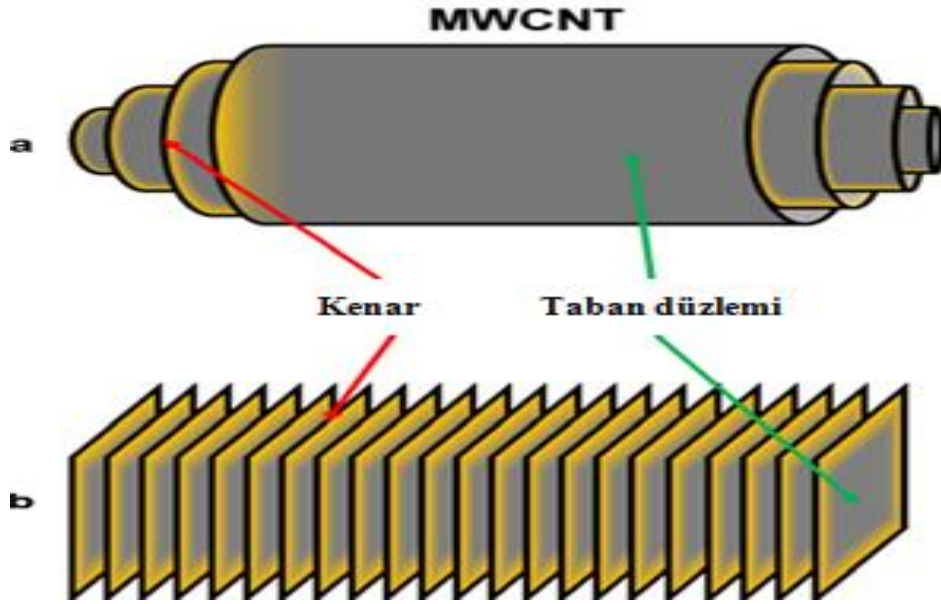
kusurların grafen yapısı içerisinde çok düşük yoğunlukta olmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek yük devinirliğine sahip grafende, yük aktarımı oda sıcaklığında mikrometre boyutlarında balistiktir. Bu nedenle grafen yarıiletken endüstrisi için önemli bir potansiyele sahiptir. Balistik elektron aktarımı özeliği, günümüzde kullanılan entegre devre (IC) kanal uzunlukları 45 nm gibi düşük seviyelerdeki cihazların aksine tamamen balistik cihazların üretilmesine olanak tanımaktadır (Geim ve Novoselov 2007, Allen vd. 2010, Chang ve Wu 2012).

Grafenin bir başka ilgi çeken özeliği, kapı gerilimi (gate voltage) uygulanarak Fermi enerji seviyesinin sürekli olarak valans bandından iletkenlik bandına taşınabilmesidir. Bu olay ambipolar elektrik alan etkisi olarak da adlandırılır. Negatif polarlama etkisi ile Fermi enerji seviyesi Dirac noktasının altına iner boşlukların önemli bir kısmının valans bandına geçmesine neden olur. Pozitif polarlama etkisi ile ise Fermi enerji seviyesi Dirac noktasının üzerine çıkarak elektronların önemli bir kısmının iletkenlik bandına taşınmasına neden olur. Her iki durumda da Fermi enerji seviyesi n  t  rl  k noktasının altına ya da üstüne yerleşerek çok sayıda serbest yük taşıyısının ortaya çıkmasına neden olur. Böylece iletkenlik (σ) artan yük taşıyısı derişimi nedeniyle artar. Şekil 2.11’de grafenin ambipolar elektrik alan etkisi ile band yapısı ve iletkenlikteki değişim gösterilmiştir (Allen vd. 2010, Cracuin vd. 2011).



Şekil 2.11 Grafende ambipolar elektrik alan etkisi ve band yapısı ilişkisi (Allen vd. 2010).

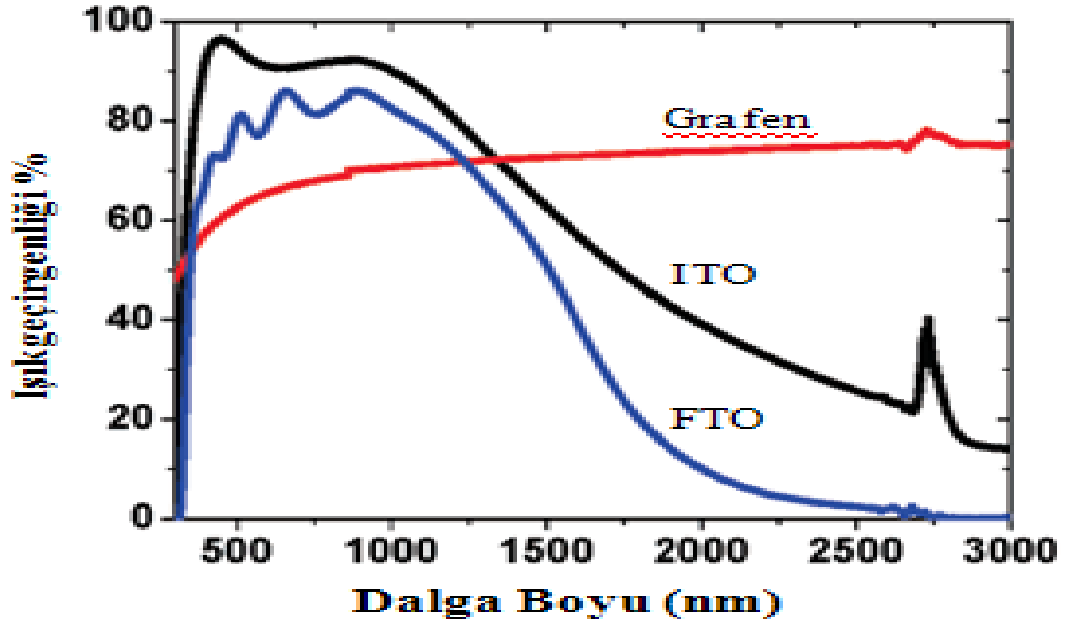
Grafen tabakaları elektron aktarımı için iki boyutlu bir ortam oluşturur. Grafende heterojen elektron aktarımı grafen tabakalarının kenar düzlemleri üzerinden gerçekleşir. Grafen tabakalarının taban düzlemlerinde heterojen elektron aktarımı sıfıra çok yakındır. Bu nedenle taban düzlemleri elektrokimyasal olarak inerttir. Grafen tabakalarının elektrokimyası sahip olduğu kenar düzlemi tarafından belirlenir. Şekil 2.12’de gösterilen çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ve ayrı grafen tabakalarından oluşan grafit yapısı dikkate alındığında, grafenin birim kütlesindeki kenar miktarının MWCNT yapısına göre daha fazla olduğu görülmektedir, bu nedenle grafenin heterojen elektron aktarım hızı, MWCNT lere göre daha yüksektir (Pumera vd. 2010).



Şekil 2.12.a. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT), b. grafitin yapısı (Pumera vd. 2010)

2.4.2 Grafenin optik özellikleri

Grafenin optik özellikleri, elektronik özelliklerinde olduğu gibi, iki boyutlu bal peteği şeklindeki kristal yapısı ile kuvvetli biçimde ilişkilidir. Grafen oldukça yüksek ışık geçirgenliğine sahiptir. Tek tabakalı grafenin ışık geçirgenliği kendine özgü yapısı nedeniyle 97.7 % dir (Beyaz ışığın sadece 2.3% nü absorplar). Bu absorpsiyon değeri tek bir karbon atomu kalınlığındaki grafen göz önüne alındığında oldukça ilgi çekicidir. Görünür bölgede, ince grafen filmlerinin ışık geçirgenliği film kalınlığının artışıyla azalır. Bu azalma tabaka sayısının beş tabakaya kadar artması durumunda kuvvetli bir şekilde lineerdir. 2 nm kalınlığındaki filmlerin ışık geçirgenliği 95% in üzerindeyken 10 nm kalınlığındaki kalın filmlerde 70% in üzerindedir. Ayrıca tek tabakalı grafen gelen ışığın %0,1'den daha küçük bir kısmını yansıtırken tabaka sayısı 10'a çıktığında yansımadaki miktar % 2 seviyelerine yükselir. Grafenin optik spektrumu 500 ve 3000 nm arasında düz iken 400 nm altında kuvvetli absorpsiyon göstermektedir. Şekil 2.13'te 10 nm kalınlığındaki grafen filmleri, indiyum katkılı kalay oksit (ITO) ve flor katkılı kalay oksitin (FTO) optik spektrumları gösterilmiştir (Soldano vd. 2010, Chang ve Wu 2012).

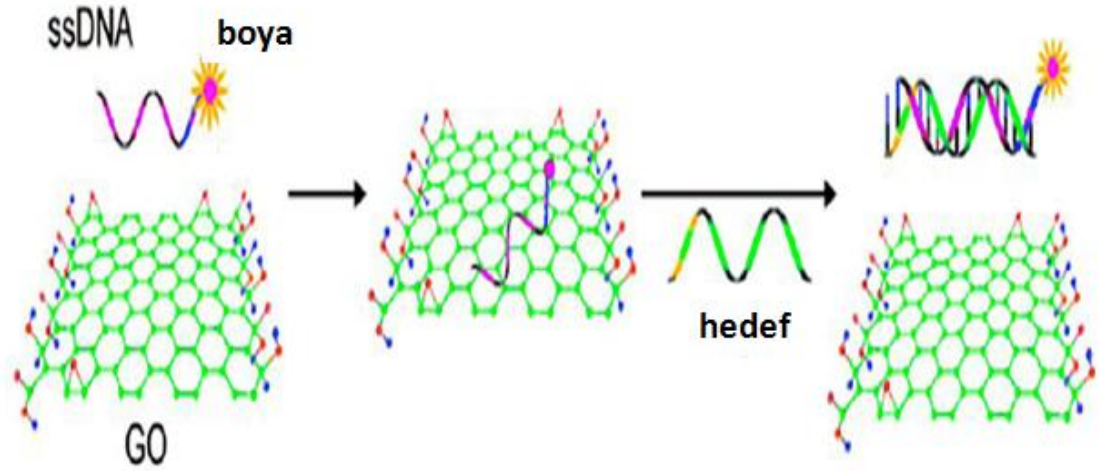


Şekil 2.13 10 nm kalınlığındaki grafen filmlerinin, ITO, FTO nun ışık geçirgenliği (Choi vd. 2010)

İndiyum katkılı kalay oksit (ITO), sıvı kristal görüntü (LCD), düz panel ekranlar, dokunmatik ekranlar ve güneş pilleri gibi uygulamalar için yaygın olarak kullanılan saydam iletken kaplamalardır. Ancak indiyumun yüksek maliyeti, sınırlı temini ve kırılğan doğası esnek substratlarda indiyum kullanımını sınırlar. Bu durum yüksek iletkenlik ve yüksek saydamlığa sahip alternatif ince film arayışına neden olmaktadır. Yüksek film iletkenliği, optik geçirgenliği, mekanik, ısıl ve kimyasal kararlılığı grafeni saydam iletken elektrot uygulamaları için ideal bir aday yapmaktadır (Soldano vd. 2010, Choi vd. 2010).

Grafen ayrıca biyolojik uygulamalar için oldukça yararlı olan kendine özgü lüminesans ve fotolüminesans söndürme gibi özelliklere de sahiptir. Grafen oksit tabakalarının hem görünür hem de infrared bölgelerde fotoluminesans olduğu belirlenmiştir. Grafende ise ultrakısa lazer pulsları ile uyarıldığında geniş bir foton enerji aralığında ultrahızlı fotoluminesans özeliği gözlenmiştir. Grafen ayrıca pek çok boya ya da kuantum noktası için enerji ya da elektron aktarımı yoluyla yüksek floresan söndürme yeteneğine sahiptir. Grafenin kendine özgü söndürme kapasitesi boyalardan grafene olan enerji aktarımından kaynaklanmaktadır. Grafenin yüksek floresan söndürme yeteneğine sahip

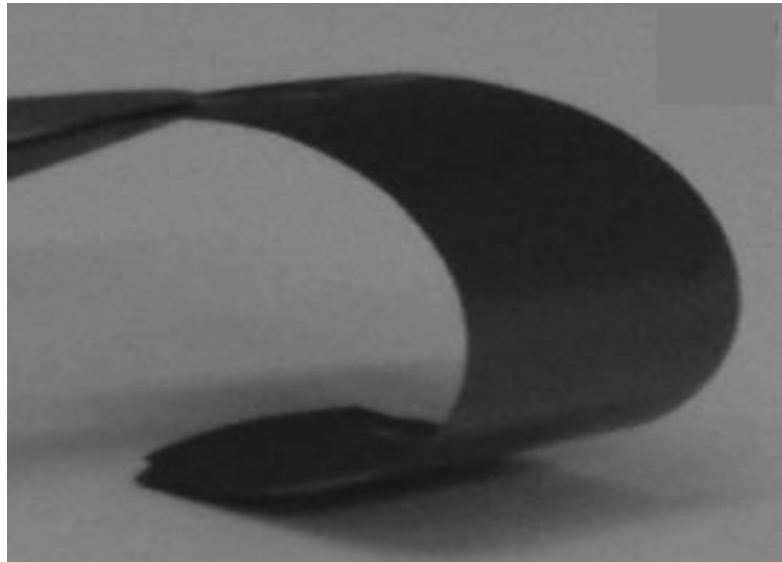
olması özellikle grafen temelli malzemelerin biyosensör uygulamaları için önemli bir avantajdır. Grafen oksitin tek sarmal DNA (ssDNA) ile çift sarmal DNA'ya (dsDNA) göre tercihli etkileşimi grafen ya da grafen oksit temelli florasan rezonans enerji transferi (FRET) biyosensörlerinin temelini oluşturmaktadır. Şekil 2.14'de grafen oksit temelli bir biyosensör ile ssDNA belirlenmesinin şematik gösterimi verilmiştir. Buna göre ssDNA'da açık halde bulunan nükleobazlar grafen oksit yüzeyine kuvvetli şekilde adsorbe olurken florasan söndürme olayı gerçekleşir. Grafen oksit yüzeyindeki florasanla işaretlenmiş ssDNA tamamlayıcı hedef ssDNA ile eşleştiği zaman bir DNA ikilisi oluşturur. Daha önce ssDNA'da açık olan nükleobazlar (çift sarmal DNA) dsDNA'da etkin bir şekilde gizlenirler. Bu durum dsDNA'nın grafen oksit yüzeyinden ayrılması ve buna bağlı olarak florasanın eski haline dönmesi ile sonuçlanır. Bu yöntem çoklu ssDNA'ların, mikroRNA, protein, hormon, ATP, mantar toksinleri gibi biyolojik moleküllerin yanı sıra Hg(II), Ag(I), Cu(II) ve Pb(II) gibi zararlı metal iyonlarının yüksek hassasiyet ve düşük belirlenme limitleri algılanmasına olanak tanımaktadır (Chang ve Wu 2012, Chung vd. 2012).



Şekil 2.14 Grafen oksit temelli sensör ile ssDNA belirlenmesinin şematik gösterimi (Chung vd. 2012)

2.4.3 Grafenin mekanik özellikleri

Grafit, elmas ve karbon nanotüp gibi karbon temelli malzemeler oldukça yüksek mekanik dayanıklılık, sertlik ya da Young modülüne sahip malzemelerdir. Grafen de esnek ve bükülebilir bir malzeme olmasının yanında oldukça yüksek mekanik dayanıma sahiptir (Şekil 2.15). Young modülü yaklaşık olarak 0.5-1.0 TPa olup yığın haldeki grafit için kabul edilen değere oldukça yakındır. Ayrıca kusurlu yapısına karşın grafen oksit 0.25 TPa gibi yüksek Young modülüne sahiptir. Grafen, 300-400 N/m seviyesinde rijitlik ve 42 N/m kopma mukavemetine sahiptir. Bu değerler ince grafenin oldukça düşük maliyeti ve grafen oksitin matrisler içerisine karışabilme özelliği ile birleştirildiğinde, bu malzemeler mekanik destek konusunda ideal aday durumundadırlar. Diğer taraftan tek bir tabakasında uygulanan yüksek gerilim kuvvetlerine karşı dayanıklılığı yüksek bir malzeme olan grafen, oldukça ince bir malzeme olarak basınç sensörleri gibi nanoelektromekanik sistemler (NEMS) için yüksek bir potansiyele sahiptir. (Soldano vd. 2010, Ranjbartoreh vd. 2011).



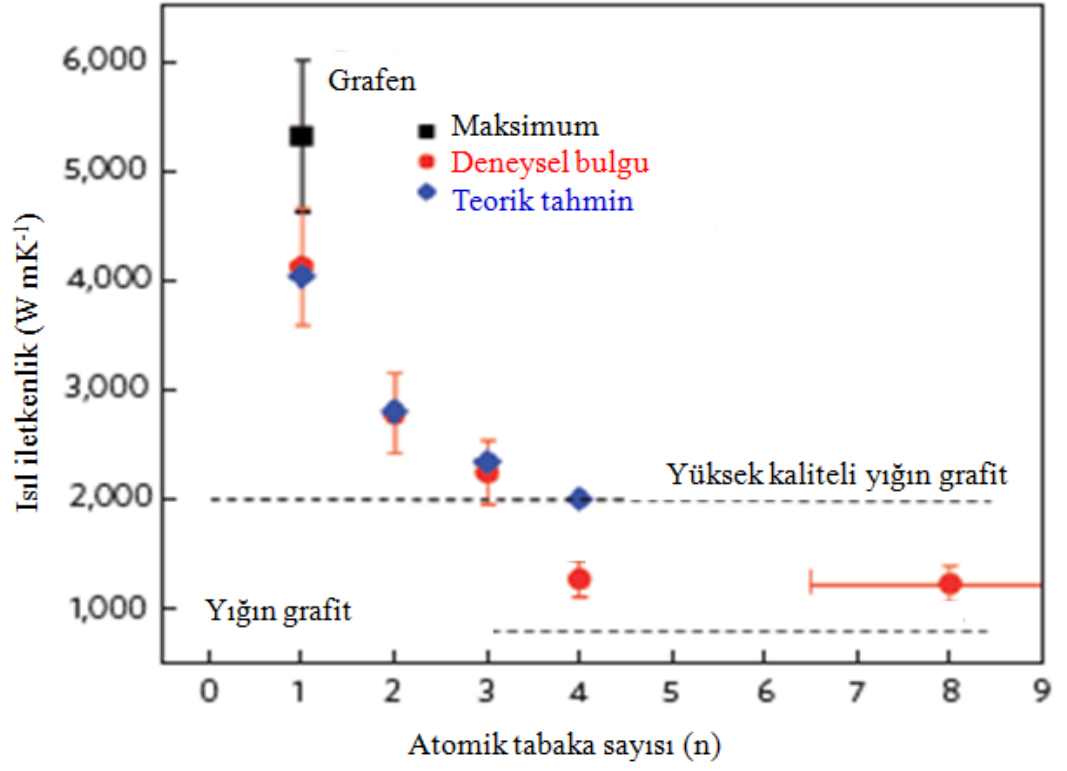
Şekil 2.15 Esnek grafen filmi (Ranjbartoreh vd. 2011)

2.4.4 Grafenin ısı özellikleri

Elektrik endüstrisinde sürekli prosesler için sarf edilen güç miktarlarındaki artışlar nedeniyle, ısı giderimi oldukça önemli bir konu haline gelmiştir. Yeni nesil entegre devreler ve üç boyutlu elektronik tasarımında ısıyı iyi ileten malzemeler üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Benzer ısı problemleri ile optoelektronik ve fotonik cihazlar alanında karşılaşılmaktadır (Baladin 2011).

Pek çok farklı allotropu içeren karbon temelli malzemeler, ısı özellikleri açısından oldukça önemli bir yere sahiptir. Farklı karbon allotroplarının ısı iletkenlikleri çok geniş bir aralıkta değişmektedir. Örneğin oda sıcaklığında amorf karbonun ısı iletkenliği $\sim 0,01 \text{ W mK}^{-1}$ seviyesindeyken elmas ya da grafende bu değer 2000 W mK^{-1} 'in üzerindedir. Tip-II elmas için ısı iletkenlik değeri 77 K sıcaklıkta 10000 W mK^{-1} 'e ulaşmaktadır. Karbon nanotüplerin ısı iletkenliği oda sıcaklığında $\sim 3000\text{-}3500 \text{ W mK}^{-1}$ olup yığın haldeki en iyi ısı iletkenidir. Şekil 2.16'da karbon temelli malzemelerin ısı iletkenlikleri ve ısı iletkenliklerini etkileyen önemli parametreler şematik olarak gösterilmiştir (Baladin 2011).

azalması ile sonuçlanır. Grafenin kalınlığına bağılı olarak ısı iletkenliğindeki değişim Şekil 2.17 'de verilmiştir (Baladin 2011).



Şekil 2.17 Grafende tabaka sayısına bağılı olarak ölçülen ve hesaplanan ısı iletkenlik katsayısı (Baladin 2011)

2.5 Grafen-Polimer Nanokompozitleri

Son yıllarda grafenin üstün özellikleri nedeniyle, nanokompozitlerin sentezlenmesinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Toyota araştırma grubu tarafından polimer nanokompozitlerinin keşfi, malzeme bilimi alanında yeni bir boyut açmıştır. Özellikle inorganik malzemelerin (montmorillonit tipi tabakalı silikat bileşenleri ya da sentetik kil gibi) polimer/inorganik kompozitlerin hazırlanmasında dolgu malzemesi olarak kullanılması, kendine özgü nitelikleri ve otomotiv, havacılık ve uzay, inşaat ve elektronik endüstrilerinde çok sayıda potansiyel uygulamaya sahip olması artan bir ilgi uyandırmıştır; ancak kil minerallerinin elektriksel ve ısı iletkenliklerinin oldukça zayıf olması polimer nanokompozitlerinin hazırlanmasında, karbon siyahı, karbon nanotüpler ve karbon nanofiberler gibi karbon temelli nanodolguların kullanımını artırmıştır. Bunların arasında karbon nanotüpler oldukça etkin bir iletken dolgu maddesidir; ancak karbon nanotüplerin üretim maliyetinin yüksekliği ve içerdikleri metalik safsızlıklar bu anlamda kullanımlarını sınırlayan dezavantajlardır. Grafenin geniş yüzey alanı, yüksek uzunluk/kalınlık oranı, çekme mukavemeti, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, esneklik, saydamlık ve düşük ısı genleşme katsayı gibi özelliklerinin yanında karbon nanotüpler gibi metalik safsızlıklar içermemesi ve bol bulunan, düşük maliyetli grafitten sentezlenmesi nedeniyle oldukça ucuz oluşu, geleneksel nano dolgu malzemelerinin yerine tercih edilmelerine neden olmuştur. Polimer/grafen nanokompozitleri, saf polimerlerle karşılaştırıldığında daha üstün mekanik, ısı, gaz bariyer, elektriksel ve alev geciktirici özellikler göstermiştir. Ayrıca grafen temelli polimer nanokompozitlerinde mekanik ve elektriksel özelliklerdeki gelişim, kil ya da diğer karbon dolgu malzemelerine dayanan kompozitlere göre çok daha iyi olduğu yapılan çalışmalarla belirlenmiştir (Usuki vd. 1992, Pumera 2009, Kuilla vd. 2010, Potts vd. 2011).

2.5.1 Grafen-polimer nanokompozitlerinin sentezi

Kusursuz grafene göre daha düşük fiziksel özelliklere sahip olmalarına karşın grafen oksit ve kimyasal ya da ısı yollarla indirgenmiş grafen oksit, düşük maliyetleri ve büyük ölçeklerde üretilebilmeleri nedeniyle grafen/polimer nanokompozitleri için dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır (Du ve Cheng 2012).

Kompozitler için dolgu malzemesi olarak kullanılabilen grafen oksit, sahip olduğu karboksil, hidroksil ve epoksi grupları nedeniyle su ortamında kolaylıkla dağılır. Bu nedenle PVA ve PEO gibi hidrofilik polimerlerle sulu ortamda karıştırma yolu ile nanakompozit elde edilir. Hidrofilik yapısı nedeniyle grafen oksit çoğu organik polimerle uyumsuzdur. Bu problemin üstesinden gelebilmek için grafen oksit aminasyon, esterleşme, izosiyanat modifikasyon ya da polimer aşılama gibi yollarla kimyasal olarak modifiye edilir. Bu şekilde grafen oksitin çözünürlük ya da organik polimerlerle etkileşimi önemli ölçüde artırılabilir (Du ve Cheng 2012).

Grafen oksitin iletkenliği, grafen oksit temelli kompozitlerin elektronik uygulamalarını sınırlar. Bu nedenle grafen oksitin indirgenmesi gerekmektedir. Normal koşullarda sulu ortamda grafen oksitin indirgenmesi tersinmez agglomerasyonların oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum polimer matrisi içerisinde grafen tabakalarının dağılmasını imkansız hale getirmektedir. Grafen oksitin polimer çözeltisi içerisinde yerinde kimyasal indirgenmesi, hem iletkenliğin artması sağlanır hem de indirgenme sırasında çözücü ortamında polimer varlığı nedeniyle grafen tabakalarının yığılması önlenir. Süreli yayınlarda bu yolla hazırlanmış grafen temelli PS, PMMA, ABS, SBR ve vinil klorür/vinil asetat kopolimer gibi nanokompozitler rapor edilmiştir; ancak polimer cinsine bağlı olarak, polimerin bozunmasını önlemek için kimyasal indirgeyicinin türüne dikkat edilmelidir. Grafen oksitin polimer çözücüsü ortamında ısıl olarak indirgenmesi yüksek sıcaklık uygulamanın polimer matrisini bozması nedeniyle kimyasal indirgenmeye göre çok daha az etkin bir yöntemdir (Du ve Cheng 2012).

Çözücü karıştırma yöntemi, polimerin çözünebildiği ve grafen ya da grafen nanotabakalarının dispers olabildiği bir çözücü sistemini temel alır. Grafen ya da modifiye grafen su, aseton, kloroform, tetrahidrofuran (THF), dimetil formamid (DMF) ya da toluen gibi çözücülerde dispers edilir. Daha sonra polimer tabakalar halinde dizilmiş grafenler üzerine adsorbe olur. Çözücünün uzaklaştırılması ile grafen tabakaları yeniden bir araya gelir ve böylece polimerin grafen tabakaları arasında sıkışması sağlanarak nanokompozit yapısı elde edilir. Bu yöntemle tekdüze grafen dispersiyonlarına sahip kompozitler hazırlanabilir ancak çözücünün uzaklaştırılması önemli bir problemdir. Epoksi, PVDF, PMMA, PS, PP, P α MSAN/PMMA gibi

polimerleri temel alan pek çok kompozit bu yöntem kullanılarak hazırlanmıştır (Kuilla vd. 2010, Du ve Cheng 2012).

Eriyik karıştırma yönteminde eriyik polimerlerle (özellikle termoplastik polimerler) destek malzemesi olarak kullanılan grafen yüksek sürtünme koşullarında karıştırılır. Çözelti karıştırma tekniği ile karşılaştırıldığında eriyik karıştırma yöntemi çözücü kullanılmaması nedeniyle hem daha düşük maliyetlidir hem de daha çevre dostudur. Ayrıca endüstriyel uygulamalar için daha uyumlu olması nedeniyle büyük ölçekte üretime açık olması bu tekniğin bir başka avantajıdır. Bu yöntemde PU, PET, PLA, iPP, SAN, PBS, PA6, PA12 ve PC gibi polimerler kullanılarak grafen/polimer kompozit yapıları geliştirilmiştir. Ancak bu yöntem üzerine günümüze kadar yapılan çalışmalar, dolgu malzemesinin polimer matrisi içerisindeki dispersiyon seviyesinin çözelti karıştırma ya da yerinde polimerizasyon yöntemlerine göre daha düşük seviyede kaldığını göstermiştir (Potts vd. 2011, Du ve Cheng 2012).

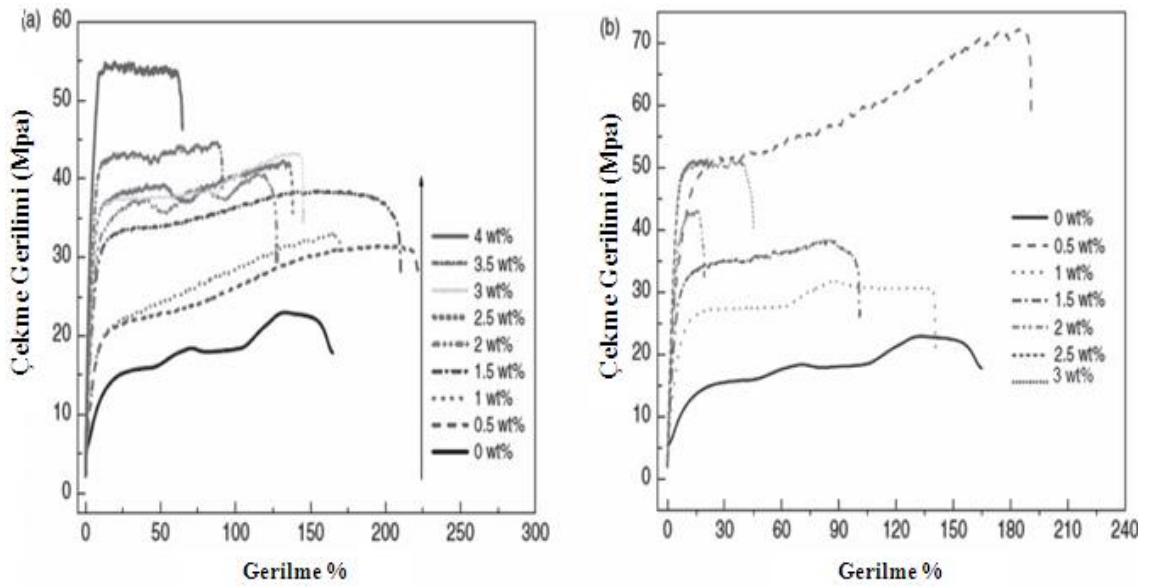
Grafen/polimer nanokompozitlerinin hazırlanmasında oldukça etkin bir yöntem olan yerinde polimerizasyon yönteminde dolgu malzemesi, saf monomer ya da monomer çözeltisi ile karıştırılır sonrasında dispers olmuş dolgu malzemesi varlığında polimerizasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu yöntemde grafen polimer matrisi içerisinde tek düze şekilde dispers olur ve polimer matrisi ve grafen arasındaki etkileşim oldukça kuvvetlidir. Grafen ortamında epoksi, PU, PMMA ve PVDF'nin polimerizasyonu literatürde rapor edilmiştir. Diğer taraftan polimerizasyon prosesinin yanında viskozite artışı da gerçekleşmektedir. (Potts vd. 2011, Du ve Cheng 2012).

2.6 Grafen/Polimer Nanokompozitlerinin Özellikleri

2.6.1 Grafen/polimer nanokompozitlerinin mekanik özellikleri

Grafen şu ana kadar geliştirilmiş en dayanıklı malzemelerden birisi olup çok düşük miktarlarda polimer matrisi içerisine yüklenmesinde mekanik özelliklerde kayda değer gelişim sağlar. Grafen oksit de yüksek mekanik özellikleri, sahip olduğu fonksiyonel

gruplar nedeniyle polimer matrisi ile kuvvetli arayüzey etkileşimi kurabilmesi ve polimer matrisi içerisinde kolaylıkla dispers olabilmesi gibi nedenlerden dolayı grafen/polimer kompozitleri için yaygın olarak incelenen dolgu malzemelerinden birisidir. Grafen ise daha iyi mekanik özellikleri ve yüksek ısıl ve elektronik özellikleri nedeniyle çok işlevli özelliklere sahip olması nedeniyle daha çok tercih edilen bir dolgu malzemesidir. Şekil 2.18’de GO/PVA ve Grafen/PVA kompozitlerinin gerilme-şekil değiştirme eğrileri verilmiştir (Du ve Cheng 2012).



Şekil 2.18.a. GO miktarı değişiminin GO/PVA kompozitinin, b. Grafen miktarı değişiminin Grafen/PVA kompozitinin gerilme-şekil değiştirme eğrisi üzerine etkisi (Du ve Cheng 2012)

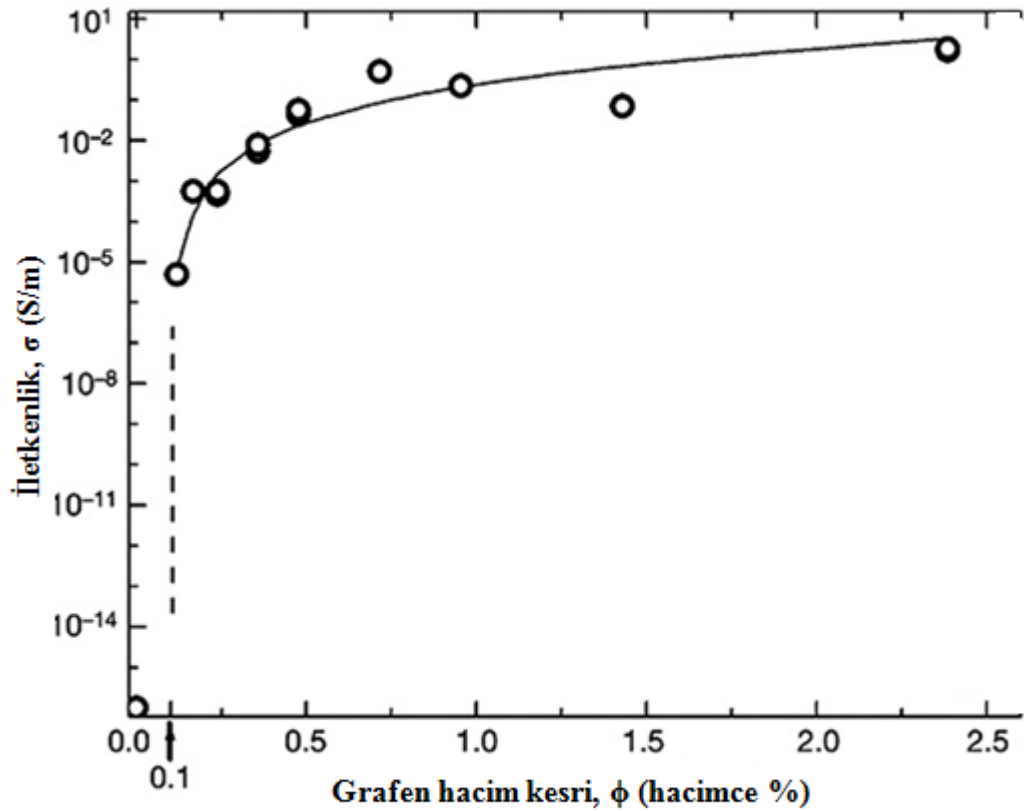
Buna göre GO’ye göre çok daha az grafen içeriğine sahip kompozitteki gerilme direnci artışı GO/PVA kompozitine göre daha yüksektir. Grafenin fonksiyonel gruplarının azlığı nedeniyle PVA matrisi içerisinde dispersiyonu daha zayıftır; ancak mekanik özelliklerinin daha iyi olması nedeniyle polimer zincirlerini sınırlandırır ve yeniden organize ederek PVA kristalliliğini geliştirir. Bu nedenle PVA nanokompozitinin mekanik özelliklerini daha iyi kuvvetlendirir. Bunun yanında grafen tabakalarının çok ince olması ve yapısındaki kusurlar, grafenin buruşuk bir topolojiye sahip olmasına neden olur. Bunun sonucu olarak grafen ile polimer zincirleri arasında mekanik

kenetlenme artar ve grafen ve polimer matrisi arasında yük transferi ve etkileşim önemli ölçüde gelişir (Du ve Cheng 2012).

Grafen ve GO, geniş yüzey alanı, iki boyutlu geometri, polimer zincirleriyle güçlü kenetlenme ve grafit gibi ucuz bir malzemeden elde edilme gibi avantajları nedeniyle mekanik dayanımı yüksek ve hafif polimer kompozitlerin sentezlenmesinde yüksek potansiyele sahip dolgu maddeleridir. Grafen/polimer kompozitleri hafif benzin depoları, sağlam rüzgar türbinleri, tıbbi implantlar, spor eşyaları, plastik ambalajlar, daha az yakıt harcayan hava araçları ve araba parçalarının potansiyel hammaddesidir (Du ve Cheng 2012).

2.6.2 Grafen/polimer nanokompozitlerinin elektronik özellikleri

Grafen temelli malzemeler sahip oldukları yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle elektronik cihazlar ve uygulamalar açısından oldukça umut veren malzemelerdir. Yüksek elektrik iletkenliğine sahip olan grafen, PET, PS gibi yalıtkan polimerler için dolgu malzemesi olarak kullanılması durumunda iletkenlikte çok ciddi artışlar sağlar. grafen/polimer nanokompozitlerinin elektriksel özelliklerinin karakterizasyonunda elektriksel iletkenlik eşik değeri (percolation threshold) ve kompozitin elektriksel iletkenliği iki önemli parametredir. Elektriksel iletkenlik eşik değeri dolgu malzemesinin matris içinde iletken bir ağ oluşturduğu ve yalıtkanlıktan iletkenliğe geçilen nokta olarak tanımlanır. İletken grafen/polimer nanokompozitlerinin sentezlenmesinde ana amaç, daha düşük elektriksel iletkenlik eşik değeri ve yüksek iletkenliğe sahip kompozitlerin daha düşük içerikte grafen kullanılması ile hazırlanmasıdır. Böylece hem prosesin maliyeti azalır hem de kompozitin işlenebilirliği korunmuş olur. Şekil 2.19’da grafen/PS kompozitinin elektriksel iletkenliğine grafenin hacimce kesrinin etkisi verilmiştir. Grafen, PS’nin elektrik iletkenliğini 10^{14} kattan daha fazla artırmıştır. Dolgu maddesi derişimi hacimce 0.1 % civarında elektriksel iletkenlik eşik değerine ulaşılmıştır. Kompozitin iletkenliği ise ~ 0.1 S/m’e ulaşmıştır. Bu durum çok düşük miktarlarda grafen kullanımı ile oldukça iletken grafen/polimer nanokompozitlerinin hazırlanabileceğini göstermektedir (Potts vd. 2011, Du ve Cheng 2012).



Şekil 2.19 Grafen/PS kompozitinin elektriksel iletkenliğinin grafenin hacimce kesri ile değişimi (Du ve Cheng 2012)

2.6.3 Grafen/polimer nanokompozitlerinin ısı özellikleri

Grafen temelli malzemeler sahip oldukları olağandışı ısı özellikleri nedeniyle polimerlerin ısı iletkenlik, ısı kararlılık ve boyutsal kararlılıklarını geliştirmektedirler. Teorik ve deneysel çalışmalar düşük miktarlarda grafen kullanımı ile polimer matrislerinin ısı iletkenliklerinin önemli ölçüde geliştiğini göstermiştir. Grafenin yüksek kalınlık/uzunluk oranı (aspect ratio), iki boyutluluğu, rijitliği ve grafen ve polimer matrisi arasındaki ısı direncin düşüklüğü bu gelişmenin temel nedenleridir. Grafen dolgu malzemeleri kullanılarak, polimer matrislerinin ısı iletkenliklerinde elde edilen artışlar elektronik iletkenliklerinde elde edilen artışlar gibi üssel değildir. Grafen yapısındaki kusurlar ve artık fonksiyonel gruplar ısı iletkenliği sınırlandıran ve arayüzey ısı direncini artıran temel problemdir (Du ve Cheng 2012).

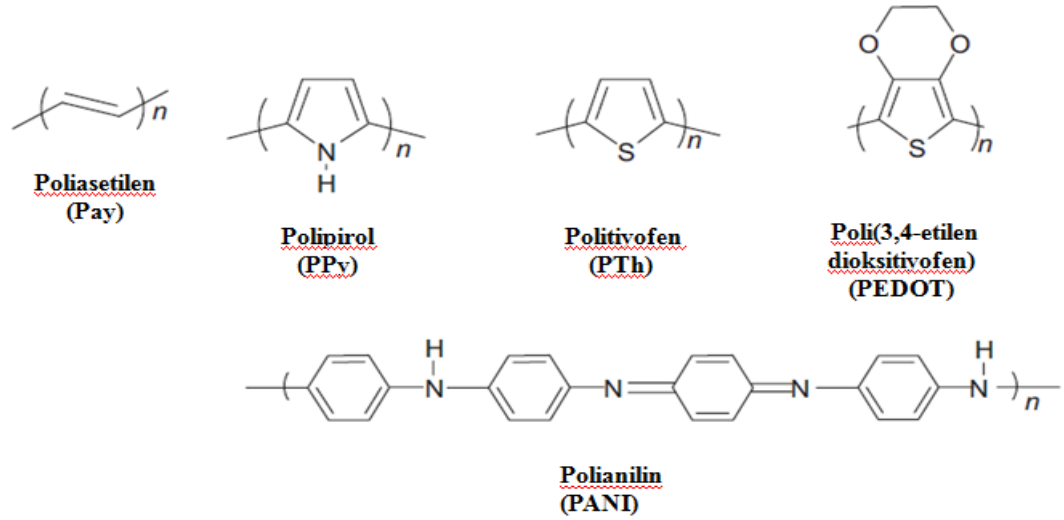
Grafen, tabakalı yapısı ve yüksek ısıl kararlılığı nedeniyle, polimer matrisleriyle birlikte kullanımı durumunda ısıl kararlılık ve alev geciktiriciliği gibi özellikleri önemli ölçüde geliştirir. Isıl genleşme katsayısı grafen/polimer nanokompozitleri için bir başka önemli özelliktir. Grafenin negatif ısıl genleşme katsayısı, geniş yüzey alanı ve yüksek rijitliği polimer matrisinin ısıl genleşme katsayısını da düşürmektedir (Du ve Cheng 2012).

Artan ısıl iletkenlik ve kararlılık ile birlikte düşük ısıl genleşme katsayısı gibi nitelikler grafen/polimer kompozitlerinin, ısıl arayüzey malzemeleri uygulamalarında yüksek potansiyele sahip olmalarını sağlamaktadır. Isıl arayüzey malzemeleri, elektronik bileşenler ve ısı giderici plakalar arasında bulunan hava boşluklarını doldurarak, bu iki yüzey arasındaki ısıl temas direncini minimize ederler ve ısının etkin bir şekilde giderilmesini sağlarlar. Ayrıca yüksek kararlılık ve alev geciktirici nitelikleri bu malzemelerin ısı salımını azaltmasına, tutuşma süresinin geciktirilmesine ve alevin yayılmasının engellenmesine neden olur. Bu özelliklerden dolayı grafen/polimer kompozitleri gelecek vaat eden alev geciktirici malzemelerdir (Du ve Cheng 2012).

2.7 İletken Polimerler

Polimer/grafen nanokompozitlerinin hazırlanmasında iletken polimerler önemli bir yer tutmaktadır. İletken polimerler bir başka deyişle sentetik metaller ilk kez 1977 yılında, Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan Heeger tarafından poliasetilenin (PAC) iyotla katkılanmasıyla iletkenliğinin 10 milyon kat artması sonucunda keşfedilmiştir. İletken polimerler, metal ve yarı iletkenlere benzer elektriksel ve optik özelliklere sahiptir ve geleneksel polimerler gibi kolay sentezlenebilirler. Bu üstün özellikler iletken polimerlerin, pil teknolojisi, fotovoltaiik cihazlar, mikroelektronik endüstrisi ve biyolojik alanda olmak üzere geniş bir uygulama alanına sahip olmasını sağlamıştır. İletken polimerler organik zincirlerinin ardışık olarak dizilmiş çift ve tek bağlı sp^2 hibritleşmiş atomlardan oluşmuş olması nedeniyle benzersizlerdir. Bu ardışık tek ve çift bağlardan oluşan kimyasal yapı sayesinde iletken polimerler metalik ya da yarıiletken özelliklerine sahip olabilmektedir. Tipik iletken polimerler, polianilin (PANI), poliasetilen (PAC), polipirol (PPy), poli(3,4-etilen dioksitiyofen) (PEDOT), politiyofen

(PTh) ve onun türevleridir. Yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerin kimyasal yapıları şekil 2.20’de gösterilmiştir (Guimard vd. 2007).



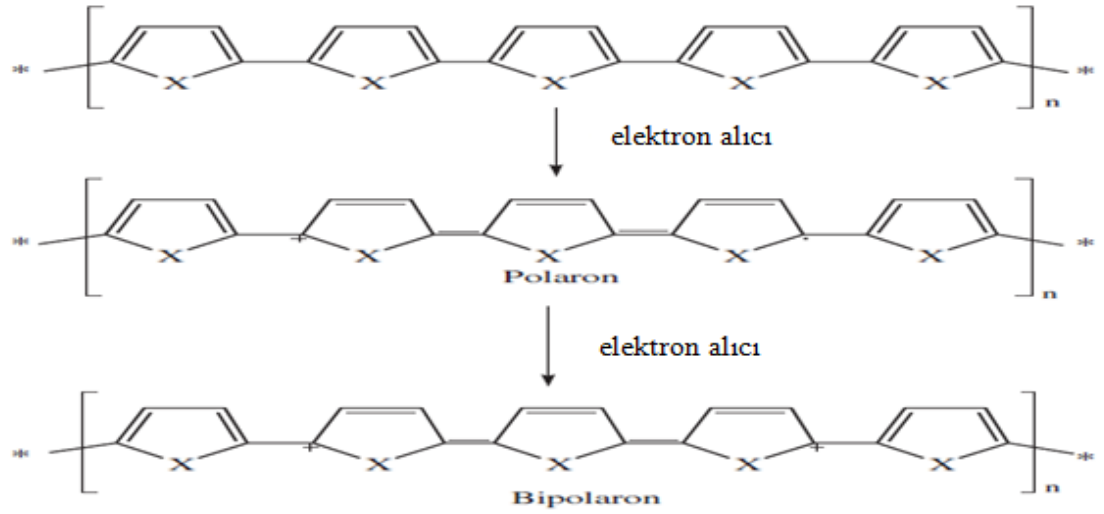
Şekil 2.20 Yaygın olarak incelenen iletken polimerlerin kimyasal yapıları (Guimard vd. 2007)

Yüksek iletkenlik halini sağlamak için iletken polimerler katkılanmalıdır. Katkılama kavramı iletken polimerleri geleneksel polimerlerden ayıran temel özelliktir. Katkılama prosesi ile iletkenliği 10^{-10} - 10^{-5} S cm⁻¹ aralığında olan bir organik polimerin iletkenliği çok büyük bir artış sonucunda metalik iletkenlik bölgesine (10^4 S cm⁻¹) ulaşır. Katkılayıcı kimyasal bileşenlerin düşük miktarlarda kullanılması, polimerin elektronik, manyetik optik ve yapısal özelliklerini belirgin şekilde değiştirir. Katkılama işlemi tersinir bir olaydır ve polimer zinciri üzerindeki bozunma etkisi ya çok zayıftır ya da hiç yoktur. Katkılama nötral polimerin yükseltgenmesi (p-tipi katkılama) ya da indirgenmesi (n-tipi katkılama) ve sırasıyla zıt anyon ya da katyon sağlanması işlemidir. Çizelge 2.1’de yaygın iletken polimerlerin iletkenlikleri ve katkılanma şekilleri verilmiştir (MacDiarmid 2001, Guimard vd. 2007).

Çizelge 2.1 Yaygın iletken polimerlerin iletkenlikleri ve katkılanma şekilleri (Guimard vd. 2007)

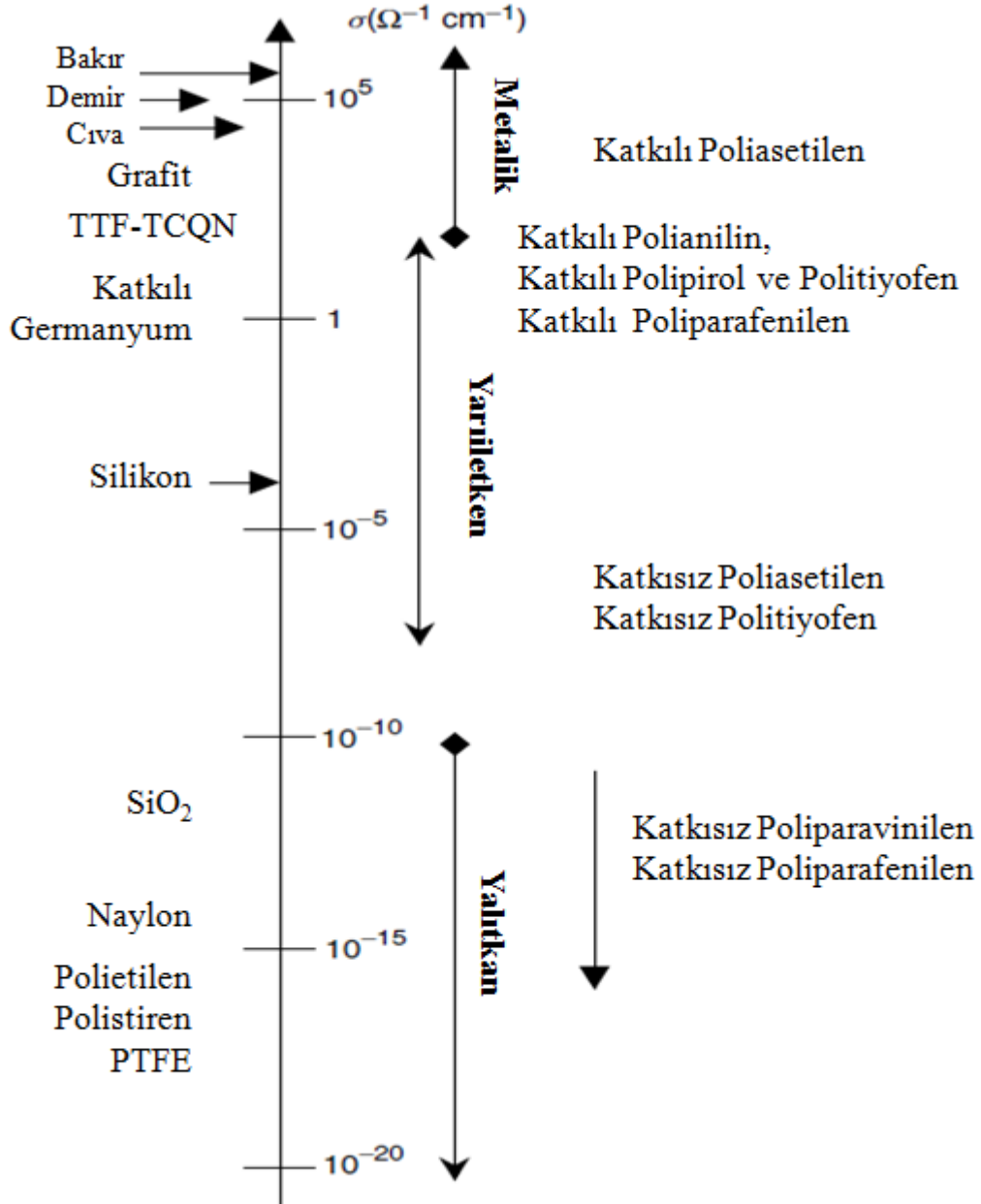
İletken Polimer	Maksimum İletkenlik (S/cm)	Katkılanma Şekli
Poliasetilen (PA)	200-1000	n,p
Poliparafenilen (PPP)	500	n,p
Poliparafenilen sülfid (PPS)	3-300	p
Poliparavinilen (PPv)	1-1000	p
Polipirrol (PPy)	40-200	p
Politiyofen (PT)	10-100	p
Poliizotiyonaften (PITN)	1-50	p
Polianilin (PANI)	5	n,p

Katkılama ile yüklü iletken polimer iskeleti ile zıt iyonlar arasındaki yakın ilişki nedeniyle net yükü sıfır olan bir iletken polimer sistemi oluşur. Bu proses yüklü polaronlar (radikal iyonlar gibi) ya da bipolaronlar (dikasyonlar ya da dikasyonlar gibi) halinde yük taşıyıcılarının polimer yapısına girişini sağlar (Şekil 2.21). Nötral iletken polimerler, $0.1-10^4$ S/cm iletken hallerine protonasyon ya da redoks tepkimeleri yolu ile getirilirler.



Şekil 2.21 İletken polimerde yükseltgenme (p tipi katkılama) ile oluşan polaron ve bipolaron yapısı X = S, N ya da O (Guimard vd. 2007)

Tekrarlayan birimdeki elektronların, komşu birimin çekirdeğine doğru çekilmesi zincir boyunca ve zincirler arasında yük hareketliliğine neden olur. Yük taşıyıcılarının konjuge iletken polimer iskeleti boyunca sıralı hareketi elektriksel iletkenliği üretir. Bunun sonucunda polimerin iletkenliği katkılanmamış haline göre çok üst düzeylere ulaşır. Şekil 2.22’de iletken polimerlerinin katkılanma sonrası iletkenliklerindeki değişim ve yaygın olarak kullanılan malzemelerle iletkenliklerinin karşılaştırılması verilmiştir (Guimard vd. 2007).

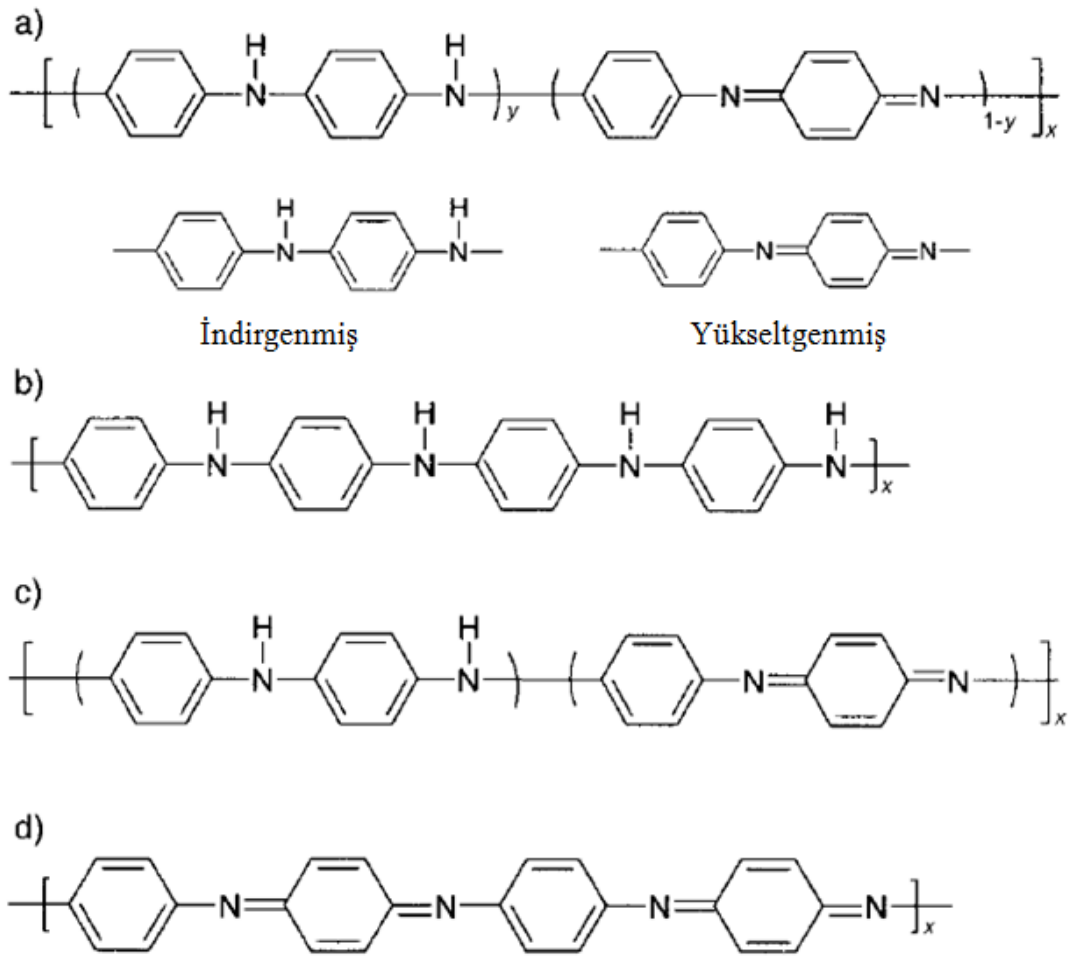


Şekil 2.22 İletken polimerlerinin katkılanma sonrası iletkenliklerindeki değişim ve yaygın olarak kullanılan malzemelerle iletkenliklerinin karşılaştırılması (Moliton ve Hiorns 2004)

2.7.1 Polianilin

Polianilin ilk kez 1834 yılında Runge tarafından keşfedilmiştir ve anilin siyahı (aniline black) olarak adlandırılmıştır. Polianilin indirgenmiş benzoid birimleri ve oksitlenmiş kinoid birimlerinden oluşan bir karışık oksidasyon hali polimeridir. Şekil 2.23’de polianilin tekrarlayan birimlerinin ve farklı oksidasyon hallerinin kimyasal yapıları

verilmiştir. Ortalama yükseltgenme haline göre ($y=1$) tamamen indirgenmiş polimer (leucoemeraldine), ($y=0,5$) yarı yükseltgenmiş polimer (emeraldin) ve ($y=0$) tamamen yükseltgenmiş polimer (pernigraniline) halinde bulunurlar. Emeraldin bazı oda sıcaklığında yüksek kararlılığa sahip olması nedeniyle polianilin'in en yararlı formudur. Ayrıca emeraldin bazı asidik ortamda redoks olmayan bir tepkime yoluyla katkılanarak emeraldin tuzuna dönüşür. Diğer taraftan leucoemeraldine kolaylıkla yükseltgenirken, pernigraniline kolaylıkla bozunur (MacDiarmid 2001, Molopo vd. 2012).



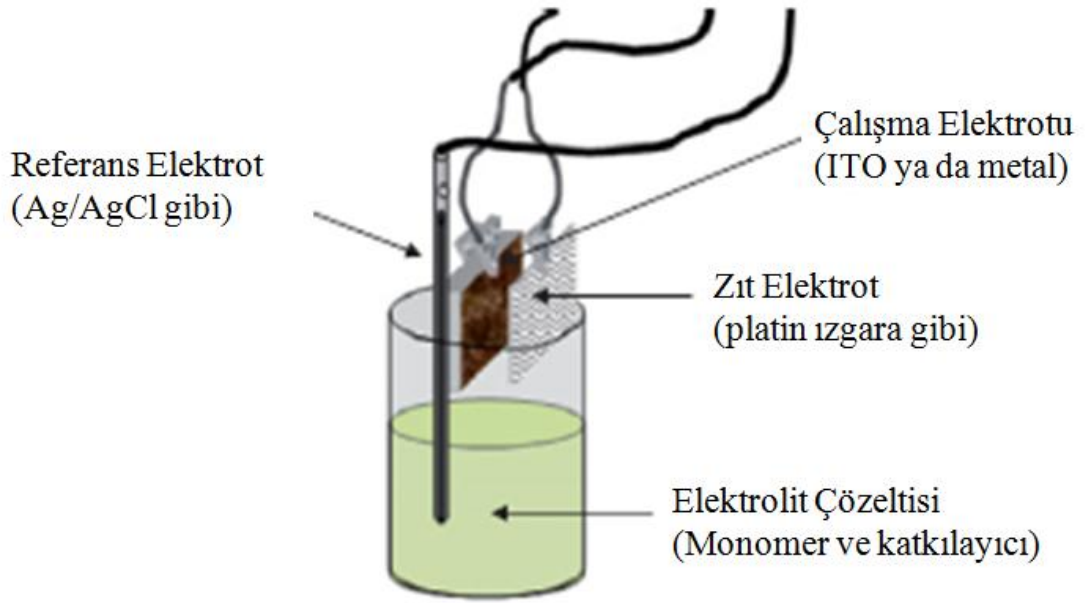
Şekil 2.23.a. Polianilin'in tekrarlanmış indirgenmiş ve yükseltgenmiş tekrarlayan birimlerden oluşan kimyasal yapısı, b. tamamen indirgenmiş polimer, c. yarı-yükseltgenmiş polimer, d. tamamen yükseltgenmiş polimer (MacDiarmid 2001).

Polianilin ısı kararlılığı diğer iletken polimerlere göre çok daha fazladır. İşlenebilirliği ve iletkenliği de oldukça iyidir. Ekonomik bakış açısından da polianilin diğer iletken polimerlere göre daha üstündür. Bunun nedeni anilin monomerinin diğer monomerlere göre daha ucuz olmasıdır. Ayrıca sentezlenmesi kolaydır ve özellikleri kolaylıkla ayarlanabilir (Bhadra vd. 2009).

Polianilin sentezi

İletken polimerlerin sentezlenmesi için monomerlerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ve kimyasal sentez gibi bazı yaygın sentez yöntemleri uygulanabilmektedir. Bazı istisnalarda enzim katalizli polimerizasyon ve fotokimyasal olarak başlatılmış polimerizasyon gibi yaygın olmayan yöntemler de kullanılabilmektedir.

Elektrokimyasal polimerizasyon; elektrokimyasal sentez iletken polimer sentezinde yaygın olarak uygulanan bir yöntemdir. Elektrokimyasal polimerizasyon sistemi monomer çözeltisi içerisindeki bir üçlü elektrot konfigürasyonu (çalışma, zıt ve referans elektrotlar), uygun bir çözücü ve elektrolitten (katkılayıcı) oluşmaktadır (Şekil 2.24). Bu düzenekte akım çözücü içerisinde geçer ve pozitif yüklü çalışma elektrodu ya da anot üzerinde elektrokaplama olayı gerçekleşir. Çalışma elektrodu yüzeyindeki monomerler yükseltgenerek radikal katyonları oluştururlar. Radikal katyonlar diğer monomerler ile tepkimeye girerek elektrot yüzeyinde çözünmeyen polimer zincirlerini oluştururlar (Guimard vd. 2007).



Şekil 2.24 Elektrokimyasal sentezde üçlü elektrot düzeneği: Monomer ve elektrot çözeltisine batırılmış referans, çalışma ve zıt elektrotlar (Guimard vd. 2007)

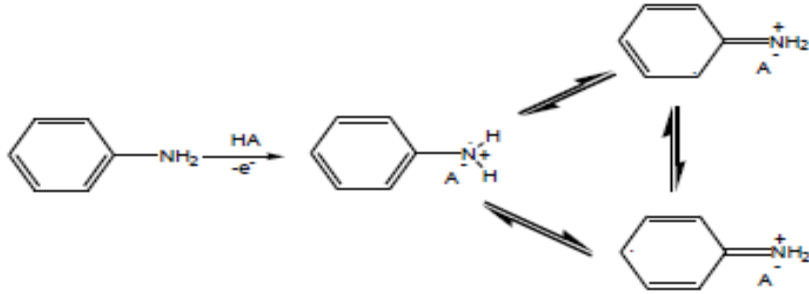
Kimyasal polimerizasyon; kimyasal polimerizasyon ile polianilin sentezinde tepkimenin başlaması için öncelikle monomerlerin yükseltgenmesi gerekir. Bu amaçla bazı yükseltgen bileşikler kullanılmaktadır. Bunların arasında amonyum persülfat $[(NH_4)_2S_2O_8]$ ve demir klorür ($FeCl_3$) yaygın olarak kullanılan yükseltgen ajanlardır. Bunların dışında hidrojen peroksit (H_2O_2), seryum (IV) sülfat $[Ce(SO_4)_2]$ ve potasyum dikromat $[K_2Cr_2O_7]$ gibi kimyasal bileşikler de yükseltgen olarak kullanılabilir. Kimyasal polimerizasyonun gerçekleşmesi için asidik koşullar ($pH < 3$) gereklidir. Asidik koşullar anilin monomerinin su içerisinde çözünmesini ve aşırı miktarda istenmeyen yan ürünlerin dışında katkılı emeraldin tuzunun sentezlenmesini sağlar. Polimerizasyon süresi boyunca başlangıç malzemeleri olarak kullanılan monomerler düşük molekül ağırlıklı oligomerleri oluştururlar. Monomerlerin yükseltgendiği potansiyellerden daha düşük potansiyellerde düşük molekül ağırlıklı oligomerler daha ileri bir yükseltgenme sonucunda polimerleri oluştururlar (Molopo vd. 2012).

Polianilin polimerizasyonunun mekanizması

Anilinin kimyasal polimerizasyonu radikal polimerizasyonu üzerinden gerçekleşmektedir.

1. Basamak: Monomerin Yükseltgenmesi

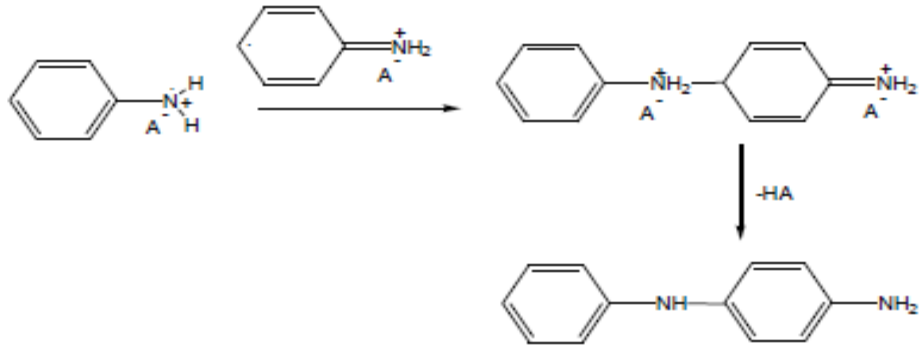
Bu başlangıç aşamasında anilinin yükseltgenmesi yoluyla üç farklı rezonan formunda bulunabilen radikal katyonu oluşur (Şekil 2.25). Bu basamak anilin polimerizasyon tepkimesinin en yavaş aynı zamanda hız belirleyici aşamasıdır.



Şekil 2.25 Anilinin polimerizasyonunda monomerin yükseltgenmesi (Molopo vd. 2012)

2. Basamak: Radikal birleşmesi ve yeniden-aromatikleştirme

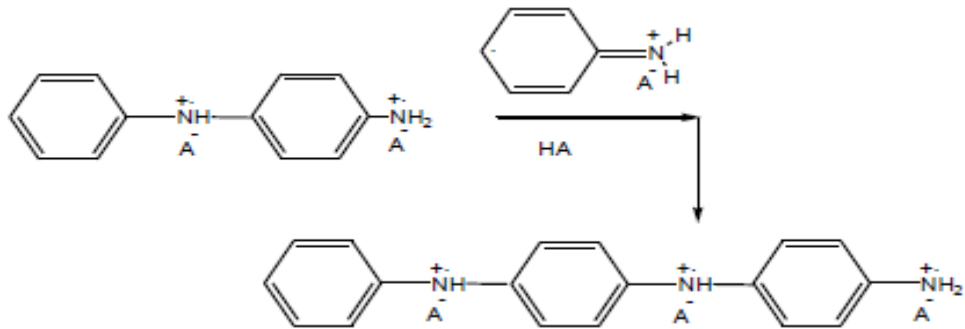
N- ve para- radikal katyonlarının baş-kuyruk birleşmesi ile dikatyonik dimer bileşenleri oluşur. Bu dimer daha sonra nötr hale dönmesine ve p-aminodifenilamin (PADPA) adı verilen bir ara ürün oluşturmaya neden olan yeniden aromatikleştirme prosesine uğrar. Bu proses sırasında yapıdan iki adet proton ayrılır (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 Anilinin polimerizasyonunda radikal birleşmesi ve yeniden-aromatikleştirme prosesleri (Molopo vd. 2012)

3. Basamak: Zincir ilerlemesi

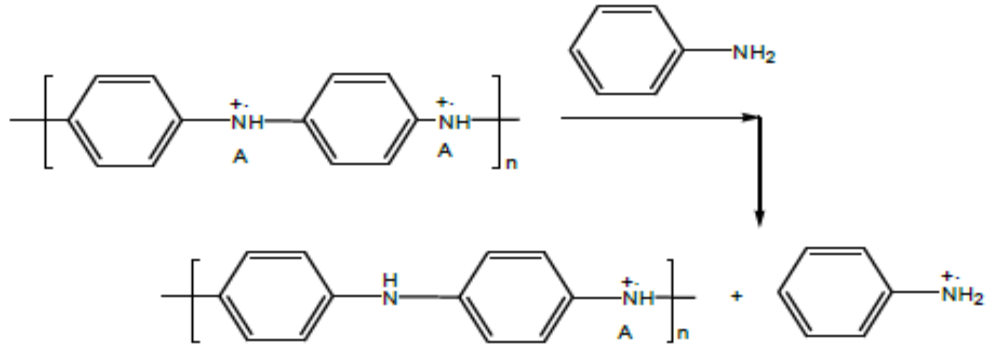
Polianilinin kimyasal sentezi süresince zincir ilerlemesi basamağında, başlangıç ürünü şekil 2.27 'de gösterilen tamamen yükseltgenmiş pernigranilin tuzudur.



Şekil 2.27 Anilinin polimerizasyonunda zincir ilerlemesi basamağı (Molopo vd. 2012)

4. Basamak: Pernigranilin tuzunun emeraldin tuzuna indirgenmesi

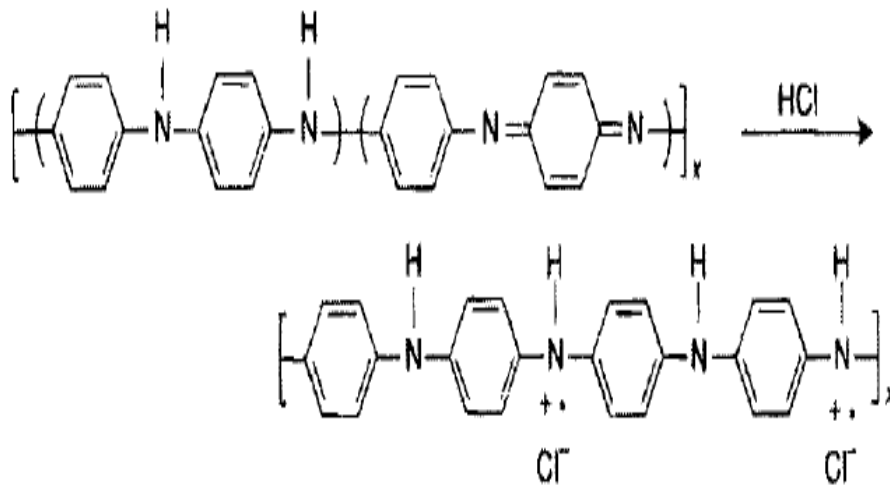
Reaksiyon karışımındaki tüm yükseltgen bileşen harcandığı zaman 3. Basamakta elde edilen pernigranilin tuzu tepkimeye girmeyen anilin monomerleriyle indirgenerek yeşil renkli emeraldin tuzunu oluşturur (Şekil 2.28).



Şekil 2.28 Anilinin polimerizasyonunda pernigranilin tuzunun emeraldin tuzuna indirgenmesi (Molopo vd. 2012)

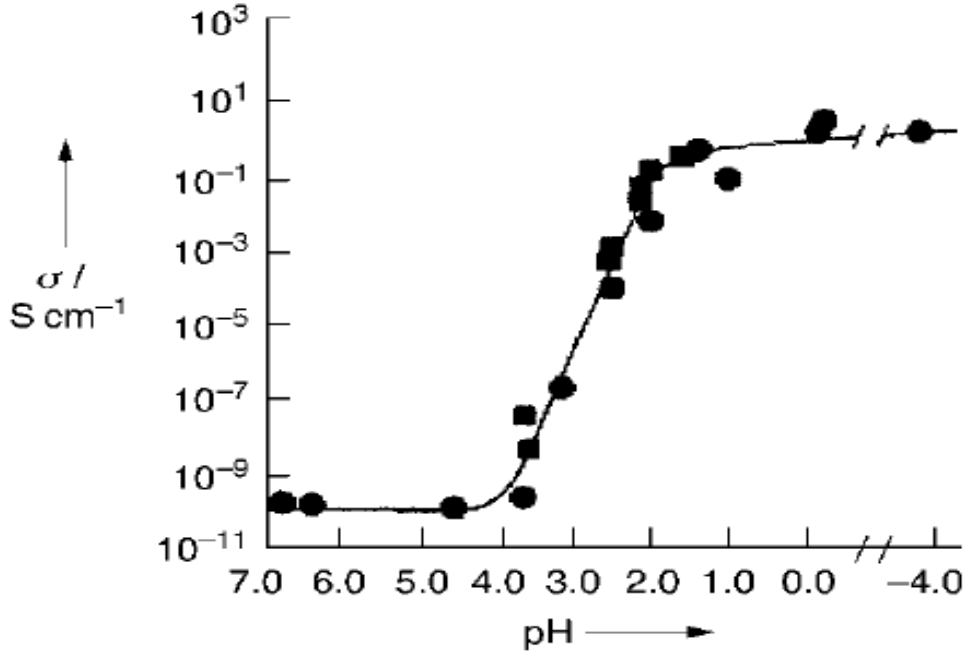
Polianilinin katkılanması

Polianilinin katkılanması, emeraldin bazının HCl gibi sulu protonik asitlerle tepkimesi sonucunda gerçekleşir (Şekil 2.29). Katkılanma işleminde imin gruplarının azot atomları kısmen ya da tamamen protonlanarak ilgili tuzları verir. Polimerik bazın protonlanma derecesi yükseltgenme haline ve sulu asitin pH'ına bağlıdır. Emeraldin bazındaki imin azotlarının tamamen protonlanması sulu HCl ile gerçekleşir ve HCl çözeltisinin pH'ına bağlı olarak iletkenlikte 10^{10} kadar artış gözlenir (MacDiarmid 2001).



Şekil 2.29 Polianilinin HCl ile katkılanması (MacDiarmid 2001)

Emeraldin bazı birimlerinin bir protonik asitle örneğin 1 M sulu HCl çözeltisi ile katkılanması imin azot atomlarının tamamen protonlanması ve tamamen protonlanmış emeraldin hidroklorür tuzunun oluşması ile sonuçlanır. Şekil 2.30'da HCl pH'ına bağlı olarak polianilin iletkenliğinin değişimi verilmiştir (MacDiarmid 2001).



Şekil 2.30 Emeraldin bazı iletkenliğinin HCl katkı çözeltisinin pH'ına bağlı olarak değişimi (MacDiarmid 2001)

2.8 Grafen-İletken Polimer Nanokompozitleri

İletken polimerler kendilerine özgü yapı ve özellikleri nedeniyle enerji depolama, elektrokataliz, elektroanaliz, elektrokromik görüntü gibi alanlarda elektrokimyasal uygulamalar için gelecek vaat eden malzemelerdir. İletken polimerler nötral hallerinde genellikle mekanik olarak zayıf ve yalıtıcıdır. Bu nedenle mekanik, elektriksel ve elektrokimyasal özelliklerinin geliştirilmesi için metal nanotaneçikler, geleneksel polimerler ve karbon nanotüplerle kompozitleri hazırlanmaktadır. Son zamanlarda grafen, geniş yüzey alanı, yüksek iletkenlik, yüksek elektrokatalitik aktivite ve mekanik dayanım gibi özellikleri nedeni ile iletken polimer kompozitlerinin hazırlanması için potansiyel bileşen haline gelmiştir. İletken polimerlerin yüksek iletkenlikleri, yüksek kararlılıkları, düşük maliyetleri, kolay sentezlenebilmeleri ve yüksek spesifik

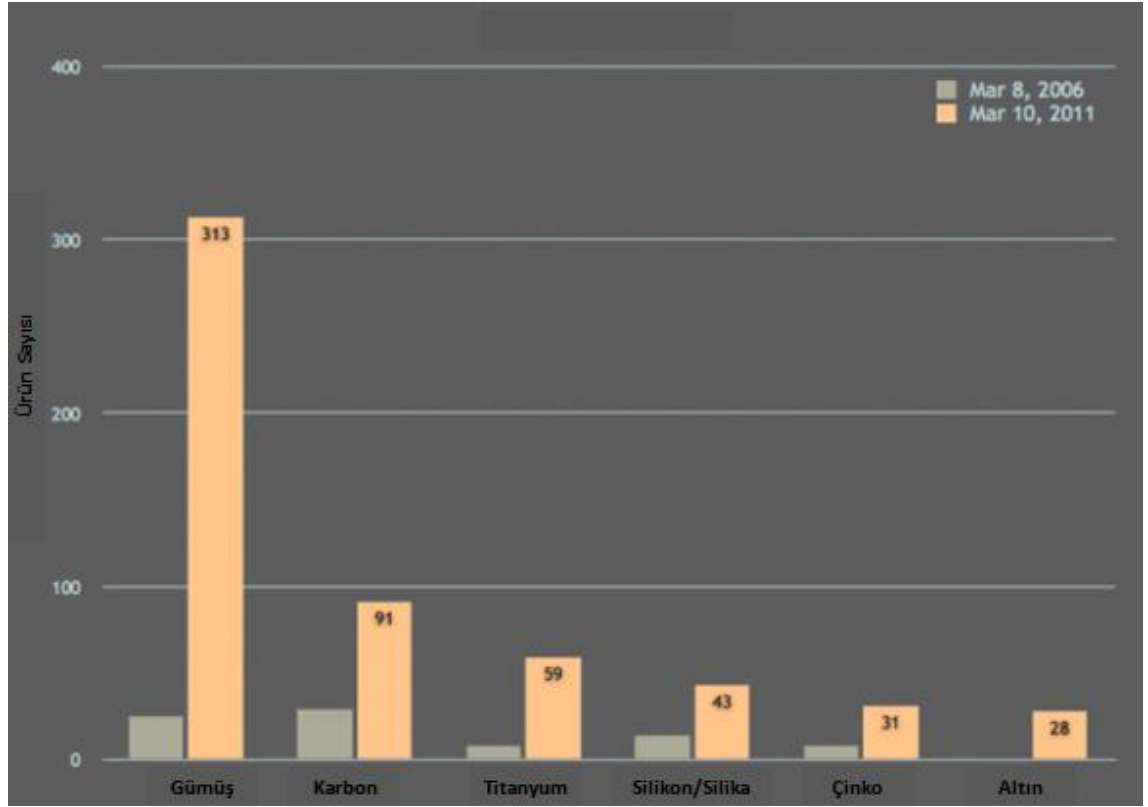
kapasitansa sahip olmaları nedeniyle grafenle oluşturdıkları kompozit yapılar özellikle elektrokimyasal uygulamalar için önemli bir potansiyele sahiptir (Li ve Shi 2011).

2.9 Metal Nanotanecikler

Metal nanotanecikler sahip oldukları kendilerine özgü elektrik, manyetik, katalitik ve optik özellikleri nedeniyle kimyadan fiziğe, malzeme bilimlerine, biyolojiye ve tıba kadar pek çok alanda ilgi odağı olan malzemelerdir. Sahip oldukları özellikler yığın hallerine göre oldukça farklı olup temelde tanecik boyutlarına ve morfolojilerine göre değişiklik göstermektedir. Gümüş (Ag), Platin (Pt), Altın (Au), Palladyum (Pd) ve Rutenyum (Ru) gibi metal nanotanecikler ve onların alaşımları olan Au-Ag, Au-Pt, Ag-Pt ve Pt-Pd gibi nanotanecikler yüksek kararlılıkları, iletkenlikleri, biyouyumlulukları, düşük sitotoksisiteyi yanında boyutlarına bağlı olarak değişen elektronik, manyetik ve optik özellikleri nedeniyle çoğu nanomalzemeye göre oldukça avantajlıdır (Wu vd. 2011, Wang 2012 (c)).

2.9.1 Gümüş Nanotanecikleri

Metalik gümüş (Ag) dayanıklı bir geçiş metali olup, nadir bulunması (elementler arasında bolluk açısından 67.) ve çekici metalik parlaklığı nedeniyle çok eski çağlarda da takı, madeni para, çatal bıçak gibi gümüş eşyalar alanında yaygın olarak kullanılmıştır. Gümüş antik çağlarda da günümüze kadar uzanan süreç içerisinde tıbbi uygulamalar da dahil olmak üzere pek çok alanda kullanılmıştır. Günümüzde ise gümüş nanotanecikleri başta antimikrobiyal özellikleri göz önüne alınarak pek çok ticari üründe kullanılmaktadır. Mart 2011 yılı itibariyle nanomalzemeleri içeren 1317 ürünün piyasada olduğu rapor edilmiştir. Bu ürünlerden 313 tanesinin gümüş nanotaneciklerini içerdiği öne sürülmüştür. Şekil 2.31’de piyasaya sürülmüş ürünlerin içerdikleri nanomalzeme türüne göre dağılımı verilmiştir. Çizelge 2.2’de bu ticari ürünler kullanım alanları ve sıklıklarına göre sınıflandırılmışlardır (Fabrega vd. 2011, Yu vd. 2013).



Şekil 2.31 İçerdiği nanomalzeme türüne göre piyasadaki ürün sayısı (http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/analysis_draft/, 2013)

Çizelge 2.2 Piyasaya sürülmüş gümüş nanotanecek içeren ürünlerin kullanım alanları (Fabrega vd. 2011)

Gümüş nanotanecek içeren ürünler	Yüzde (%)
Kremler ve kozmetik ürünler	32.4
Tekstil ve giyim	18.0
Ev eşyaları	16.4
Hava ve su filtreleri	12.3
Deterjanlar	8.2
Sağlık ürünleri	4.1
Diğerleri	8.6

Gümüş nanotaneciklerin özellikleri

Gümüş nanotanecikleri yüksek ısı ve elektrik iletkenliğinin yanında düşük temas direncine sahip olup elektronik uygulamalar için popüler bir alternatif malzemedir. Düşük tanecik boyutları nedeniyle yüzey alanları oldukça geniştir. Bu özellik yüksek yüzey enerjisi ve daha fazla sayıda aktif kısımlara sahip olmalarını sağlar. Bu nedenle gümüş nanotanecikleri katalizörler alanında umut vaat eden malzemelerden birisidir ve pek çok tepkimenin katalizlenmesinde gümüş nanotanecikleri ya da nanokompozitleri etkin bir rol üstlenebilirler (Yu vd. 2013).

Yığın haldeki gümüş metalinden farklı olarak gümüş nanotanecikleri ışınlarla etkileştirildiklerinde yüzey plazmon rezonansı (surface plasmon resonance (SPR)) gösterirler. Yüzey plazmon rezonansının oluşma nedenleri (1) Gelen ışımının elektrik alanı etkisiyle gümüş atomlarının iletkenlik elektronlarının hızlanması, (2) Tanecik ve çevreleyen ortamda indüklenen kutuplaşmadan kaynaklanan denge kuvvetleri (3) elektronların ışığın dalga boyundan daha küçük boyutlarda tutuklanmasıdır. Bu durum UV görünür bölge dalga boyunda SPR piklerinin oluşumuna neden olur. SPR piklerinin yeri ve genişliği nanotaneciklerin boyutu, şekli ve dağılımına bağlı olarak değişir. Pek çok biyomoleküler analitin plazmonik sensörler kullanılarak belirlenmesi önemli bir uygulama alanıdır (Yu vd. 2013, Ravindran vd. 2013).

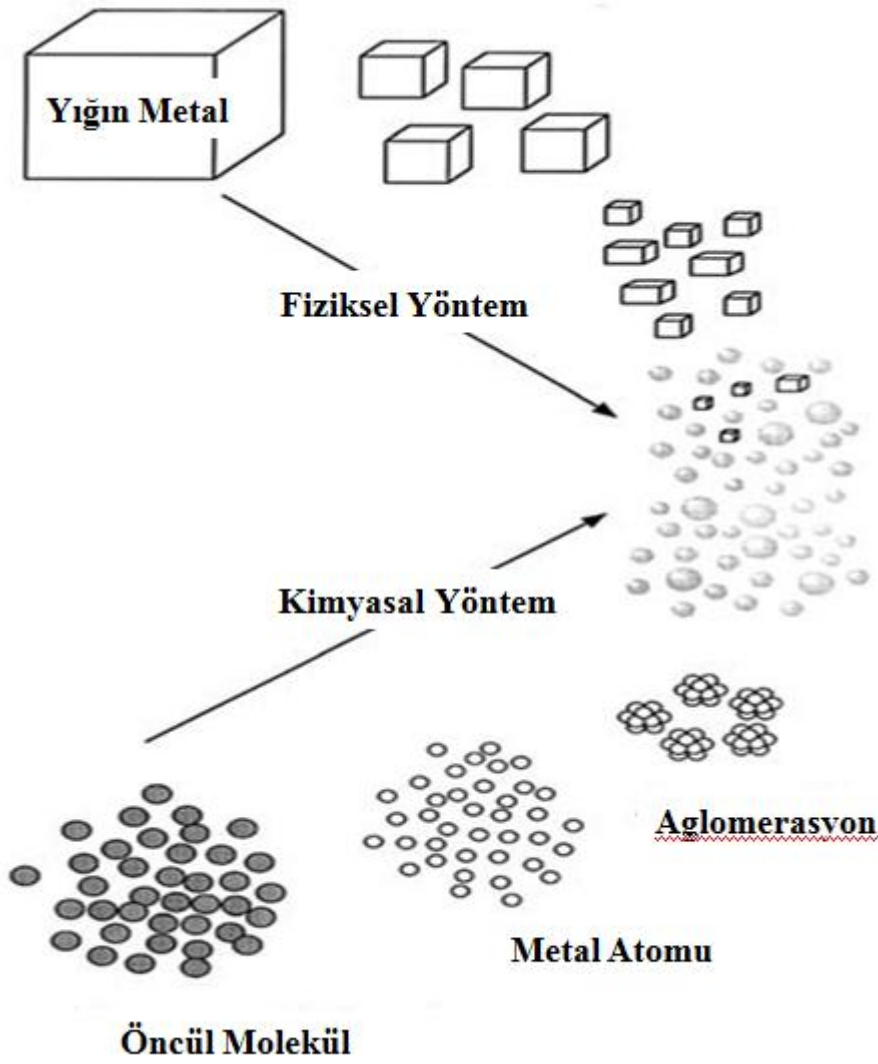
Gümüş nanotanecikler yüzey geliştirilmiş Raman saçılımında (surface enhanced Raman scattering (SERS)) kullanılabilir. SERS verimliliğini 10^{14} - 10^{15} kata kadar artırabilirler. Belirlenmek istenen analitin Raman sinyalleri, analitin nanotaneciklerin aktif kısımlarına adsorpsiyonu yoluyla kuvvetli bir şekilde yükseltilebilir. Sinyalin yeterince güçlendirilmesi tek bir molekülün bile belirlenip tanımlanmasına olanak tanır. Günümüzde uygulanan antikör temelli teknikler virüs taneciklerinin yüksek hassasiyette ve düşük belirlenme limitlerinde belirlenmesi için yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle yaygın olarak kabul edilen SERS aktif bileşenlerden birisi olan gümüş nanotanecikleri yüksek hassasiyette eser bileşen analizleri ve moleküllerin tekli halde belirlenmesinde uygulanabilirler (Yu vd. 2013, Ravindran vd. 2013).

Gümüş nanotanecikler geniş bir spektrumda antimikrobiyal aktiviteye sahiptir. Hem gram-pozitif bakterilerin hem de gram-negatif bakterilerin çoğalmalarını önler. Ayrıca klinik önemdeki farklı ilaç direnci yüksek patojenler içinde antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir. Gümüş nanotaneciklerinin antibakteriyel mekanizması Reaktif oksijen türlerinin (ROS) salımı ile ifade edilmektedir. Nanotaneciklerin antibakteriyel özellikleri, yavaş yükselgenme ve Ag^+ iyonlarının ortama yavaş salınması ile ilişkilidir. Bu durum gümüş nanotaneciklerinin ideal bir biyosidal ajan haline getirmektedir. Ayrıca düşük boyutları nedeniyle bu nanotanecikler hücre zarının içinden geçerek hücre içi proseslere içeriden etki etmektedir. Bunun yanında gelişmiş yüzeyleri ortamlarla maksimum temas sağlar, böylece gümüş nanotanecikler antibakteriyel özelliklerini daha etkili bir şekilde sergileyebilirler (Yu vd. 2013, Ravindran vd. 2013).

Gümüş nanotanecikler ayrıca etkin bir mantar ilacıdır. Bazı mantar suşlarını (fungal strains) öldürebilme yeteneğine sahiptirler (Yu vd. 2013).

2.9.2 Gümüş nanotaneciklerin sentezlenmesi

Metal nanotaneciklerin sentezlenmesi için pek çok yöntem bulunmaktadır; ancak bu yöntemler genel anlamda ‘top down’ ‘yukarıdan aşağıya’ ve ‘bottom-up’ ‘aşağıdan yukarıya’ yaklaşımları adı altında incelenebilirler. ‘yukarıdan aşağıya’ yaklaşımı büyük tanecikli yığın haldeki metalin ısı, mekanik ya da kimyasal yollarla nanotaneciklere ayrılması anlamına gelmektedir. Daha yaygın ve pratik olan ‘aşağıdan yukarıya’ yaklaşımı ise öncelikle metal tuzları ya da organometalik öncül maddelerin sırasıyla indirgenmesi ve bozunması yoluyla metal atomlarının oluşumunu ve daha sonra bu atomların belirli boyutlarda tanecikler halinde aglomere olmasını içermektedir. Şekil 2.32’de ‘yukarıdan aşağıya’ ve ‘aşağıdan yukarıya’ yaklaşımları şematik olarak gösterilmiştir (Zahmakıran ve Özkar 2011).

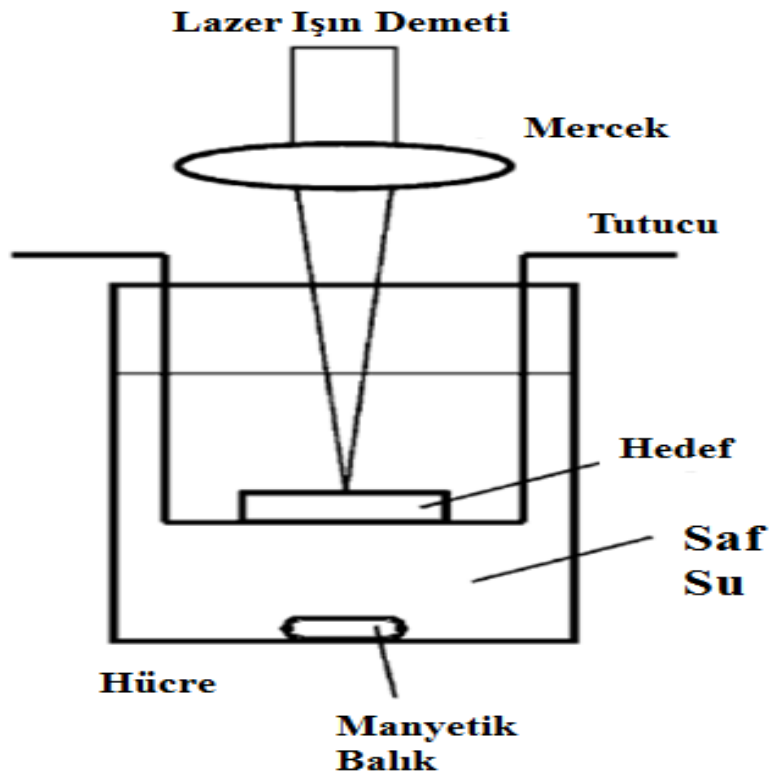


Şekil 2.32 ‘Yukarıdan aşağıya’ ve ‘aşağıdan yukarıya’ yaklaşımları ile metal nanotaneçik sentezinin şematik gösterimi (Zahmakıran ve Özkar 2011)

Gümüş nanotaneçiklerin sentezlenmesinde hem fiziksel hem de kimyasal yaklaşımlar uygulanabilmektedir. Gümüş nanotaneçiklerin sentezlenmesinde uygulanan fiziksel yaklaşımların başında buharlaştırma-yoğuşurma ve lazer parçalama yöntemleri gelmektedir. Buharlaştırma-yoğuşurma prosesi atmosferik basınç altında bir boru tipi fırın içerisinde gerçekleştirilir. Kaynak malzemesi bir taşıyıcı gaz içerisine buharlaştırılır. Gümüş nanotaneçiklerin bu prosesle sentezlenmesi konusunda bazı dezavantajlar bulunmaktadır. Bunlar tüp tipi fırının çok geniş bir alanı işgal etmesi, çok büyük miktarda enerji gerektirmesi, ısıl kararlılığın sağlanması için çok uzun bir zaman gerektirmesidir. Tipik bir tüp tipi fırının birkaç kilowatttan daha yüksek bir güç tüketimi

vardır ve kararlı bir işletim sıcaklığının sağlanması için onlarca dakika süresince ön ısıtma gerekmektedir (Kholoud vd. 2010).

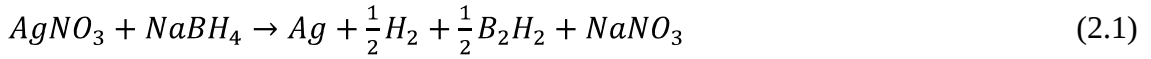
Gümüş nanotanecekler, bir çözücü içerisindeki metalik bir yığın malzemesinden lazer ablasyonu ile de sentezlenebilir. Şekil 2.33’de gümüş nanotaneceklerin sentezinde kullanılan lazer ablasyon sisteminin şematik olarak gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.33 Gümüş nanotanecek koloidi hazırlamada kullanılan lazer ablasyon sisteminin şematik gösterimi (Tsuji vd. 2002)

Ablasyon verimliliği ve oluşan nanotaneceklerin özellikleri metal hedefe çarpan lazerin dalga boyu, lazer pulslarının süresi, lazer akışı, lazer ablasyon süresi, yüzey aktif varlığı ya da yokluğuna bağlı olan sıvı ortamın etkinliğine de bağlı olmak üzere pek çok parametreye bağlıdır. Lazer ablasyon tekniğinin önemli bir avantajı nanotanecek koloidinin hazırlanmasında farklı kimyasal bileşenlere gereksinin duyulmamasıdır. Böylece saf nanotanecekleri içeren koloidler bu yöntemle hazırlanabilir (Kholoud vd. 2010).

Kimyasal indirgenme yöntemi gümüş nanotaneciklerinin su ya da organik çözücüler içerisinde kararlı koloidal dispersiyonlarının hazırlanmasında sıklıkla uygulanan bir yöntemdir. Yaygın olarak kullanılan indirgeyici ajanlar borhidrür, sitrat, askorbat ve elementel hidrojenidir. Gümüş nitratin sodyum borhidrürle indirgenme tepkimesi aşağıda verilmiştir.



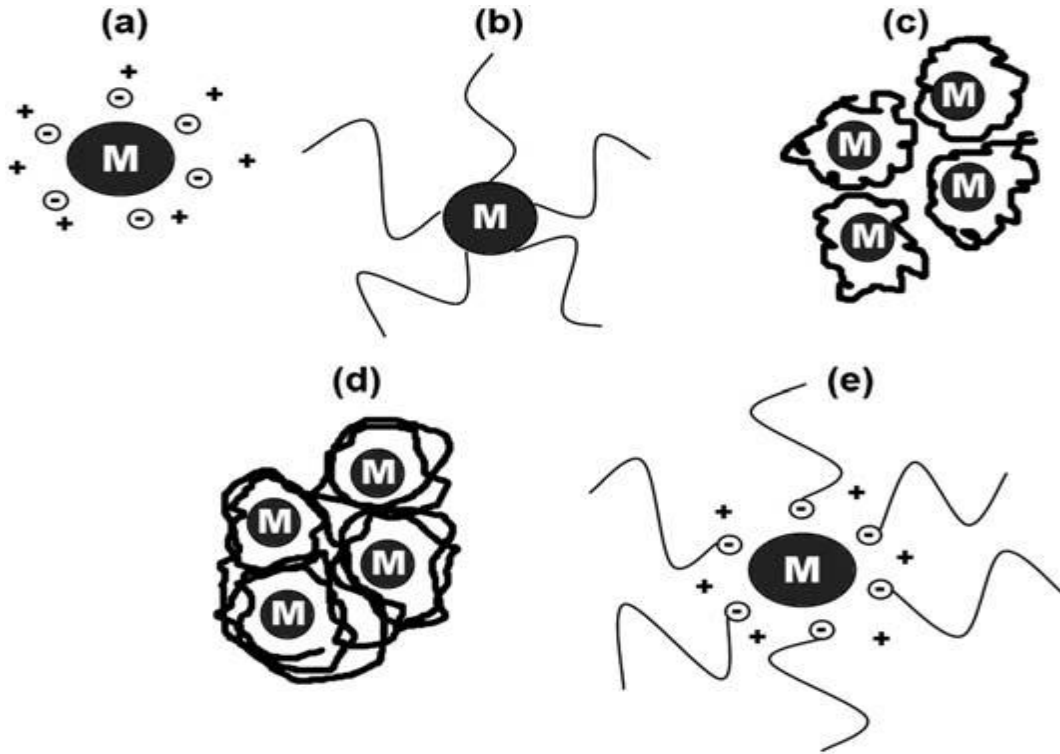
Sulu çözeltilerdeki gümüş iyonlarının (Ag^+) indirgenmesi ile birkaç nanometre çaplarında tanecikler elde edilebilir. Başlangıçta Ag^+ iyonlarının indirgenmesi sonucunda gümüş atomları (Ag^0) oluşur. Bu aşamayı gümüş atomlarının agglomerasyonu ile oligomerik salkımlar oluşturmaları izler. Bu salkımlar da en sonunda gümüş nanotanecik kolloidlerini oluştururlar; ancak hazırlanan taneciklerin agglomerasyonu ile daha büyük boyutta taneciklere ve hatta yığın malzemelere dönüşebilmeleri önemli bir konudur. Nanotaneciklerin agglomerasyonu boyutlarına bağlı olarak sahip oldukları üstün özelliklerin yitilmesi ile sonuçlanmaktadır. Nanotaneciklerin stabilize edilebilmesi için koruyucu ajanlar kullanılmalıdır. En yaygın uygulanan yöntem nanotanecik yüzeyine adsorbe olan ya da bağlanabilen koruyucu ajanlar kullanarak nanotaneciklerin korunmasıdır. Bu koruyucu ajanların sağladığı koruma üç ayrı mekanizma altında incelenebilir (Solomon vd. 2007, Kholoud vd. 2010, Zahmakıran ve Özkar 2011).

a) Elektrostatik stabilizasyon: Bu yöntem nanokoloidlerin elektrofilik yüzeylerine adsorplanan iyonlar yoluyla tanecikler arasında oluşan Kolombik itme kuvvetlerine dayanmaktadır. Elektrostatik itme, nanotaneciklerin agglomerasyonu ve çökmesine yol açan van der Waals çekme kuvvetlerine karşı koyar (Şekil 2.34-a). Elektrostatik stabilizasyon ile metal nanotaneciklerin stabilize edilmesi amacıyla halojenler, karboksilatlar ya da fosfatlar gibi iyonik bileşenler kullanılmaktadır (Zahmakıran ve Özkar, 2011).

b) Sterik stabilizasyon: Bu yöntemde metal nanotaneciklerin stabilizasyonu polimerler (Şekil 2.34.c,d), dendrimerler, aminler, tioller, fosfinler, silanlar ve

aminosilanlar gibi yığın haldeki koruyucu gruplarla (Şekil 2.34.b) sterik olarak kaplama yoluyla sağlanır (Zahmakıran ve Özkar, 2011).

- c) **Elektrosterik stabilizasyon:** Bu teknik stabile halde metal nanotanecekler elde etmek amacıyla elektrostatik ve sterik stabilizasyon yöntemlerinin kombine edilmesidir. Bu tür stabilizasyon polioksanyonların alkilamonyum tuzları ve uzun zincirli karboksilatlar kullanılarak sağlanır. Bu bileşenler sterik itmenin oluşmasına yol açan lipofilik zincir ve elektriksel çift tabaka oluşturan polar baş grupları taşımaktadırlar (Şekil 2.34.e) (Zahmakıran ve Özkar 2011).



Şekil 2.34.a. Elektrostatik, b. sterik olarak stabilize edilmiş metal nanotanecekler. İki muhtemel polimerik stabilizasyon biçimi; c. nanotaneceklerin ayrı polimer zincirleriyle stabilize edilmesi, d. çok sayıda nanotaneceğin tek bir polimer zinciri ile stabilize edilmesi, e. elektrosterik olarak stabilize edilmiş metal nanotanecekler (Zahmakıran ve Özkar 2011)

2.10 Grafen-İletken Polimer- Metal Nanotanecik Kompozitleri

Grafen-iletken polimer kompozitlerinin elektrokimyasal uygulamalar için gerekli özellikleri metal nanotanecikler vasıtasıyla geliştirilebilir. Metal nanotanecikler çok yüksek iletkenliğe ve katalitik özelliklere sahiptir. Bu özellikleri ile proteinlerin redoks merkezleri ve elektrot yüzeyi arasında elektronik kablo rolü üstlenerek elektron transferini geliştirmenin yanında katalizör rolüyle elektrokimyasal tepkime hızlarını artırır.

Son yıllarda yapılan çalışmalar grafen, grafen oksit ya da diğer grafen temelli malzemelerin bakterilere yönelik güçlü sitotoksitelerinin bulunduğunu ve bu malzemelerin antibakteriyel özellik sergilediğini ortaya koymaktadır. Bunun yanında grafen tabakaları üzerinde çöktürülen gümüş nanotaneciklerinin antibakteriyel etkileri üzerine ilgi artmıştır. Grafen kompoziti içerisindeki gümüş nanotaneciklerinin antibakteriyel aktivitelerini korudukları gözlenmiştir. Bu durum grafen temelli gümüş nanotanecik nanokompozitin biyomalzemeler alanında yüksek bir potansiyele sahip olduğunun göstergesidir (Xu vd. 2011, Liu vd. 2011).

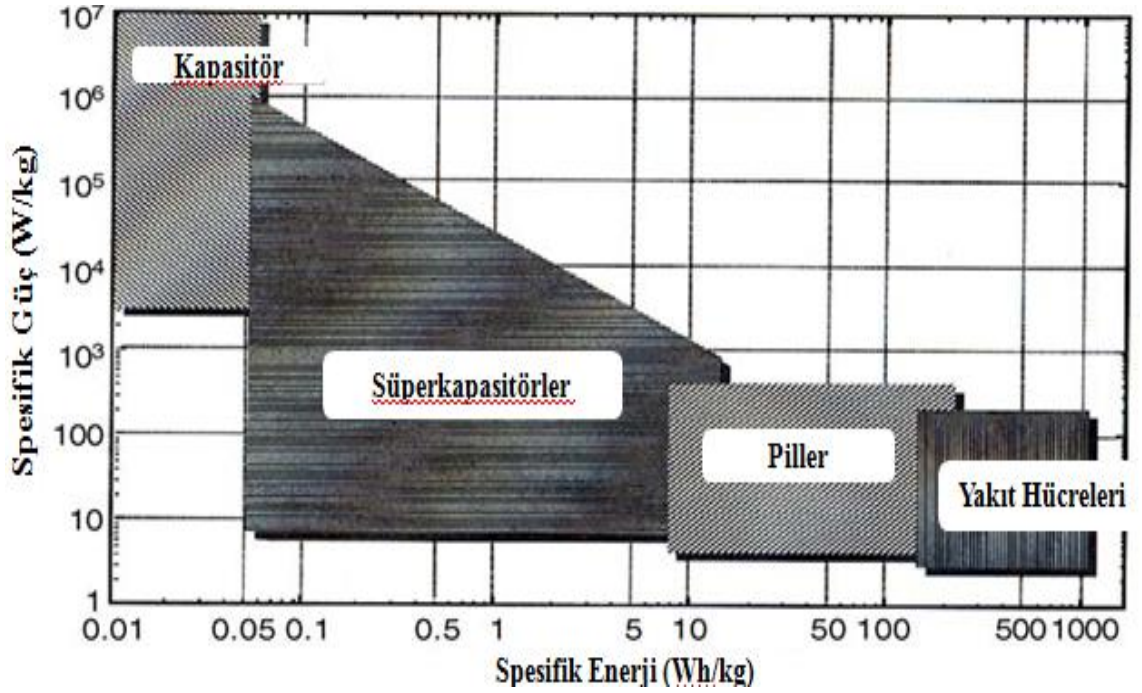
Metal nanotanecikler, biyomoleküllerin tutuklanması konusunda önemli rol üstlenirler. Genel olarak, biyomoleküllerin yığın bir malzeme üzerinde adsorpsiyonu biyomoleküllerin bozulmasına ve aktivitelerini yitirmelerine neden olur. Nanotanecikler ise biyoyumlu oldukları için biyomoleküllerin kararlılığını artırır ve aktivitelerini korurlar (Artiles vd. 2011).

Metal nanotaneciklerle (Au, Ag, Pd ve Pt) donanmış grafen tabakaları sulu çözelti içerisinde kararlı şekilde dispers olabilir (Tien vd. 2011).

2.11 Grafen-İletken Polimer Nanokompozitlerinin Uygulamaları

2.11.1 Süperkapasitörler

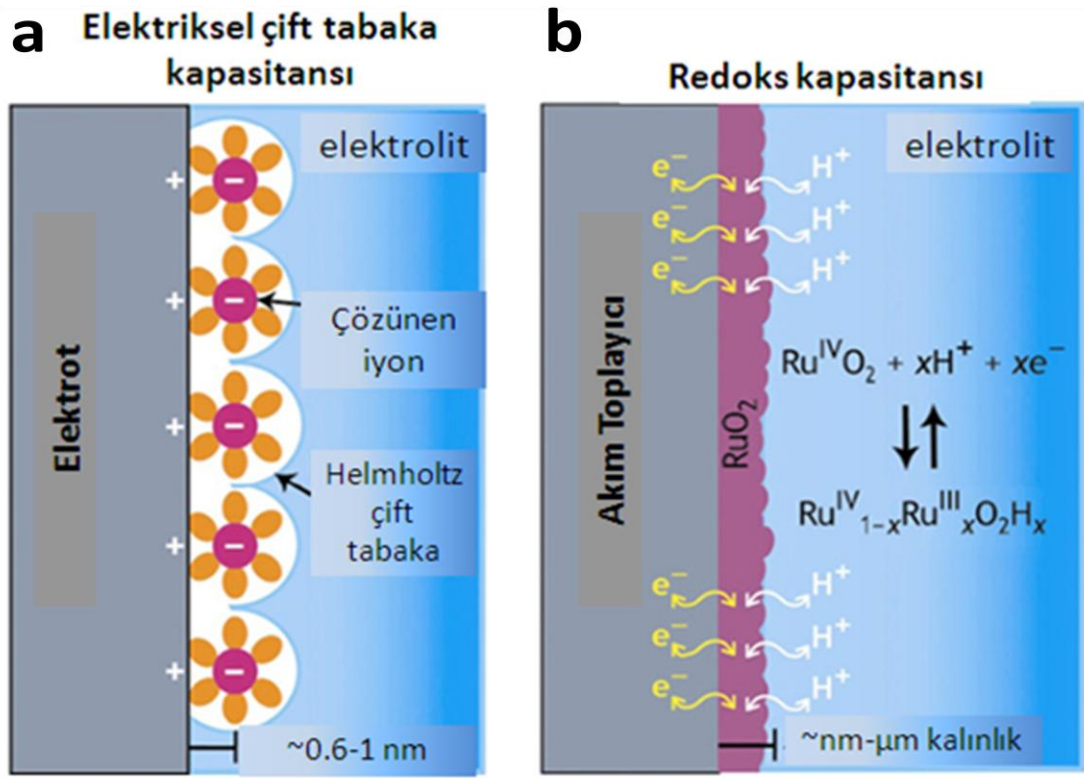
Grafen/İletken polimer nanokompozitlerinin en önemli potansiyel uygulamalarından birisi süperkapasitörlerdir. Yüksek spesifik güç ve uzun ömüre sahip süperkapasitörler, çevre kirliliğinin arttığı ve geleneksel enerji kaynaklarının tükendiği günümüzde, portatif elektronik ve otomotiv uygulamaları için ilgi çekici alternatiflerdir. Şekil 2.35 'de çeşitli enerji depolama cihazlarına ait basitleştirilmiş Ragone grafiği gösterilmiştir. Süperkapasitörler birim zamanda sarf edilen enerjinin ölçüsü olan yüksek spesifik güce (W/kg) yakıt hücreleri ise bir sistemin enerji içeriğinin ölçüsü olan yüksek spesifik enerjiye (Wh/kg) sahiptirler. Piller ise orta seviyede enerji ve güç içeriğine sahip sistemlerdir. Süperkapasitörler geleneksel kapasitörler ile karşılaştırıldığında birim kütle ya da hacimde 20-200 kat daha fazla kapasitansa sahiptirler. Döngü ömürleri uzun ve tersinirlikleri oldukça yüksektir. Süperkapasitörler, pillere göre daha yüksek şarj-deşarj verimi, daha kısa şarj-deşarj süresi ve daha uzun döngü ömrüne sahiptirler. Bu nedenlerle süperkapasitörler, piller ve yakıt hücreleri gibi diğer enerji depolama sistemlerinin eksikliklerini tamamlayıcı alternatiflerdir. Buna bağlı olarak dijital iletişim aygıtları, dijital kameralar, cep telefonları, elektrik hibrid araçlar, puls lazer tekniği, bilgisayarlar için kesintisiz güç kaynağı ve güneş pillerinden elde edilen enerjinin depolanması gibi pek çok uygulama için kullanımları söz konusudur.



Şekil 2.35 Kapasitörler (elektrostatik), elektrokimyasal kapasitörler (süperkapasitörler), piller ve yakıt hücrelerinin spesifik enerji ve güç kapasiteleri (Pandolfo ve Hollenkamp 2006)

Süperkapasitörlerin elektriksel çift tabaka kapasitansı (EDLC) ve pseudokapasitans (redoks kapasitansı) adıyla ifade edilen iki tür enerji depolama mekanizması bulunmaktadır. Elektriksel çift tabaka kapasitansında kapasitans, elektrot/elektrolit ara yüzeyine biriken yükten ileri gelmektedir. Bu mekanizmada yüzeye yakın gerçekleşen çok hızlı elektrokimyasal prosesler yoluyla çok yüksek güç ve çok uzun döngü ömrü elde edilir. Aktif elektrot malzemesi ve elektrolit arasında elektriksel yük ayrımının sınırlı olması ve uygulanan gerilimin elektrolitin kararlılığını bozmayacak bir aralıkta olması zorunluluğu gibi nedenler elektriksel çift tabaka kapasitansı ile depolanan enerjinin sınırlı olmasına yol açmaktadır. Elektriksel çift tabaka kapasitörleri için genellikle geniş yüzey alanına sahip olan karbon temelli malzemeler kullanılır. Bu açıdan çok geniş yüzey alanı, yüksek iletkenlik ve mükemmel kimyasal kararlılığa sahip olan grafen önemli potansiyele sahip bir süperkapasitör malzemesidir. Redoks süperkapasitörlerinde ise kapasitans redoks malzemesi üzerinde, tersinir ve hızlı redoks tepkimeleri yoluyla depolanan yükten kaynaklanmaktadır. Elektriksel çift tabaka kapasitörleri ile karşılaştırıldığında redoks kapasitörleri daha fazla spesifik kapasitans

ve enerji yoğunluğuna sahiptir, ancak güç yoğunluğu daha düşüktür ve döngü ömrü daha kısadır. Redoks süperkapasitörlerinde hızlı ve tersinir redoks tepkimelerine uğrayan rutenyum oksit (RuO_2), mangan oksit (MnO_x), demir oksit (Fe_3O_4), nikel oksit (NiO) gibi geçiş metal oksitleri ya da iletken polimerlerin (polianilin, polipirol, PEDOT, politiyofen ve türevleri) yüksek esneklik ve oldukça yüksek spesifik kapasitansları nedeniyle elektrot malzemesi olarak kullanımları yaygındır. Şekil 2.36'da her iki süperkapasitör mekanizması şematik olarak gösterilmiştir (Pandolfo ve Hollenkamp 2006, Yu vd. 2013).



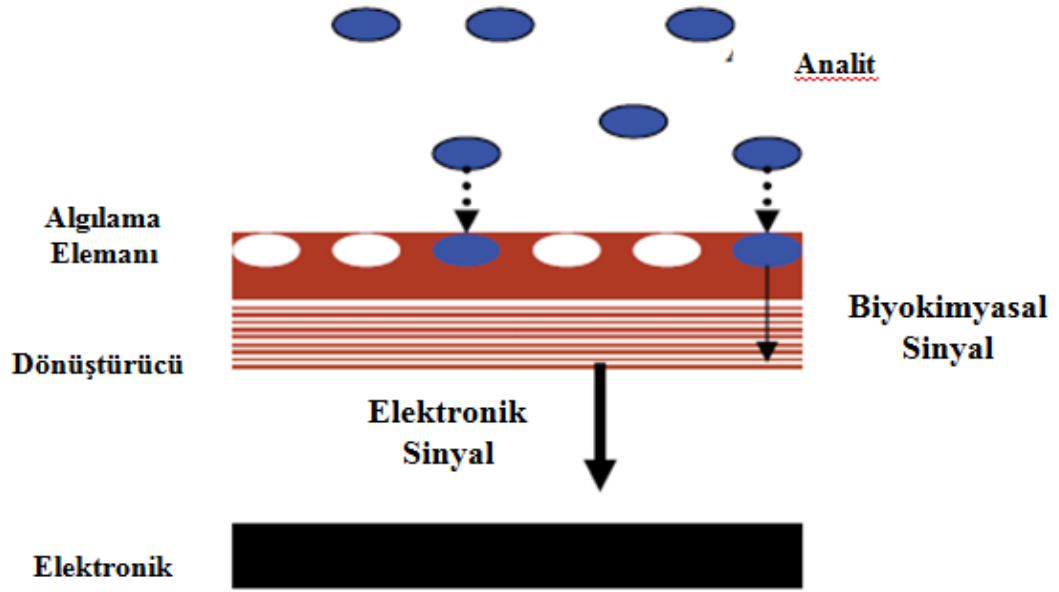
Şekil 2.36.a. Süperkapasitörlerde elektrokimyasal çift tabaka kapasitansı, b. redoks kapasitansı (Yu vd. 2013)

Polianilin, düşük maliyet, kolay sentez ve oldukça yüksek iletkenlikleri nedeniyle bu alanda en çok umut veren elektrot malzemelerindendir; ancak iletken polimerler nötr hallerindeyken yalıtandır ve bunun dışında şarj/deşarj prosesleri boyunca oluşan şişme ve büzülme, elektrotların mekanik olarak bozunmasına yol açarak elektrokimyasal performansın düşmesine neden olur. Grafenin geniş yüzey alanı,

mekanik sağlamlığı ve mükemmel iletkenliği, grafeni iletken polimerler için oldukça iyi bir destek malzemesi yapmaktadır (Pandolfo ve Hollenkamp 2006, Zhang vd. 2009, Li ve Shi 2011).

2.11.2 Biyosensör ve elektrokimyasal sensörler

Grafen/İletken polimer nanokompozitlerinin bir başka önemli potansiyel uygulaması ise elektrokimyasal sensörler ve biyosensörlerdir. Biyosensörler bir algılama birimi ve dönüştürücü (transducer) den oluşmaktadır. Algılama birimi, ilgilenilen analit ile etkileşime girerek dönüştürücüye iletilen bir kimyasal sinyal üretir. Dönüştürücüde bu kimyasal sinyali var olan analit miktarına orantılı olarak elektriksel sinyale dönüştürür. Şekil 2.37’de bir biyosensör yapısının şematik gösterimi verilmiştir. Kimyasal sinyalin algılanması ve iletilmesine bağlı olarak biyosensörler farklı kategorilere ayrılır: amperometrik ve voltametrik (akım ölçer), kondüktometrik (iletkenlikteki değişimi ölçer), optik (ışık absorbands ya da emisyonunu ölçer), kalorimetrik (entalpideki değişimi ölçer) ve piezoelektrik (mekanik gerilmi ölçer) olmak üzere. Grafen-iletken polimer nanokompozitlerini temel alan sensörler amperometrik ve voltametrik sensörlerdir. Amperometrik ve voltametrik biyosensörler, spesifik bir ürünün yükseltgenmesi ya da indirgenmesi (örneğin bir substratın bir enzim içerisindeki redoks tepkimeleri) ile üretilen akımı ölçen sensörlerdir.



Şekil 2.37 Biyosensör yapısının şematik gösterimi (Guimard vd. 2007)

Algılama birimi olarak kullanılan enzim ya da proteinlerde, elektroaktif merkezlerin protein yapısı içerisinde derin bir şekilde gömülü olması, bu elektroaktif merkezlerle, elektrot yüzeyi arasındaki uzaklığın artmasına yol açar ve buna bağlı olarak aktif merkez ve elektrot arasında doğrudan elektron transferi önemli ölçüde güçleşir. Grafen, oldukça yüksek iletkenlik, elektrokatalitik aktivite, geniş yüzey alanı ve iyi biyouyumluluk gibi niteliklere sahip olup, enzim ya da protein redoks aktif merkezleriyle, elektrot yüzeyi arasında “elektron kablosu” rolü üstlenerek bu iki elektron transfer merkezi arasında doğrudan elektron transferine olanak tanır ve elektron transfer hızını önemli ölçüde artırır. Hızlı elektron transferi, biyomoleküllerin hatasız ve seçimli olarak belirlenmesini sağlar. İyi biyouyumluluğu ve elektroaktivitesi nedeniyle, yüksek iletkenliğe sahip, organik bir iletken olan polianilin ise biyomoleküllerin tutuklanması için uygun bir malzemedir (Ren vd. 2005, Guimard vd. 2007, Kuila vd. 2010, Fan vd. 2011).

2.11.3 Güneş hücreleri

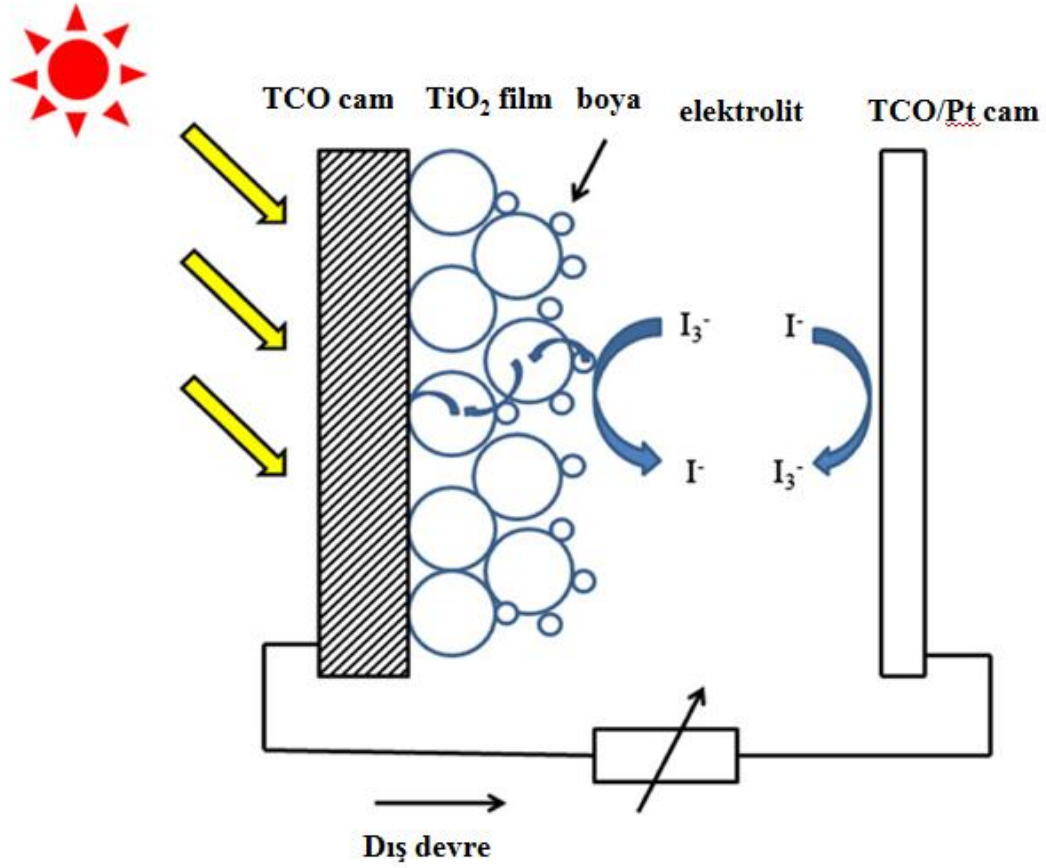
Yenilenebilir enerji türlerinden birisi olan güneş enerjisi, doğrudan güneş enerjisinden elektriksel güç elde edilmesi ve çevre üzerinde olumsuz bir etkisi olmaması nedeniyle son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. Geçmişte organik, inorganik ve hibrid güneş hücreleri gibi farklı fotovoltaiik cihazlar başarıyla üretilmiştir. Silikon temelli güneş hücreleri yüksek dönüşüm oranlarına karşın yüksek maliyet ve karmaşık üretim prosesi nedeniyle uygulamaları sadece havacılık ve uzay teknolojileri ile sınırlıdır. Evsel ve diğer ticari uygulamalar için araştırmalar düşük maliyet ve kolay üretim gibi gerekçelerden dolayı organik güneş hücreleri üzerine yoğunlaşmıştır. Ayrıca organik güneş hücreleri geleneksel silikon temelli kristal güneş hücrelerine göre daha hafif ve esnektir. Diğer organik güneş hücreleri arasında, boya duyarlı güneş hücreleri en verimli ve kolay uygulanan teknolojidir (Gong vd. 2012).

Boya duyarlı güneş hücreleri güneş ışığını doğrudan elektrik akımına dönüştüren bir yarıiletken fotovoltaiik cihazdır. Şekil 2.38’de boya duyarlı güneş hücresinin yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Sistem aşağıdaki birimlerden oluşmaktadır (Gong vd. 2012).

- I- Bir saydam oksit tabakası (TCO) ile kaplanmış cam levhadan oluşan saydam anot.
- II- Elektronik iletkenliğin gerçekleştirilmesi için anot üzerine kaplanmış mezoporöz oksit tabakası (genellikle TiO_2).
- III- Işık absorpsiyonunu geliştirmek için mezoporöz oksit tabakasının yüzeyine kovalent olarak bağlanmış monotabaka yük transfer boyası.
- IV- Boyanın rejenerasyonunu sağlayan bir organik çözücü içerisindeki redoks çifti içeren elektrolit.
- V- Elektron toplama işlemini gerçekleştiren katalizör (genellikle platin) ile kaplanmış cam levhadan oluşan katot.

Güneş ışığının etkisiyle boya uyarılır ve bir elektronu mezoporöz oksit filmin iletkenlik bandına geçer. Bu elektron anoda difüzenir ve buradan dış devreye geçer. Dış devreden

katot yüzeyine gelen elektron elektrolit tarafından toplanarak döngüyü tamamlar (Gong vd. 2012).



Şekil 2.38 Boya duyarlı güneş hücresinin şematik diyagramı (Gong vd. 2012)

Katot rolündeki zıt elektrot boya duyarlı güneş hücrelerinin vazgeçilmez bir parçasıdır. Burada elektron enjeksiyonu sonrasında I^2 nin I^- e indirgenmesi tepkimesi katalizlenir. Bu amaçla kullanılan katalitik malzeme olan Pt, yüksek maliyetli bir malzemedir. Bu nedenle düşük maliyetli alternatif malzemeler gerekli ve ilgi çekicidir. Düşük maliyetli karbon temelli malzemeler ve iletken polimerler büyük önem taşımaktadır. Karbon temelli nanomalzemeler ve kompozitleri elektrokimyasal tepkimelerin katalizlenmesinde elektrot olarak kullanılmaktadır. Bu karbon malzemeler arasında grafen geniş yüzey alanı, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, güçlü mekanik dayanımı

gibi üstün nitelikleri nedeniyle yüksek potansiyele sahip bir zıt elektrot malzemesidir (Li ve Shi 2011, Zhang vd. 2012, Liu vd. 2012).

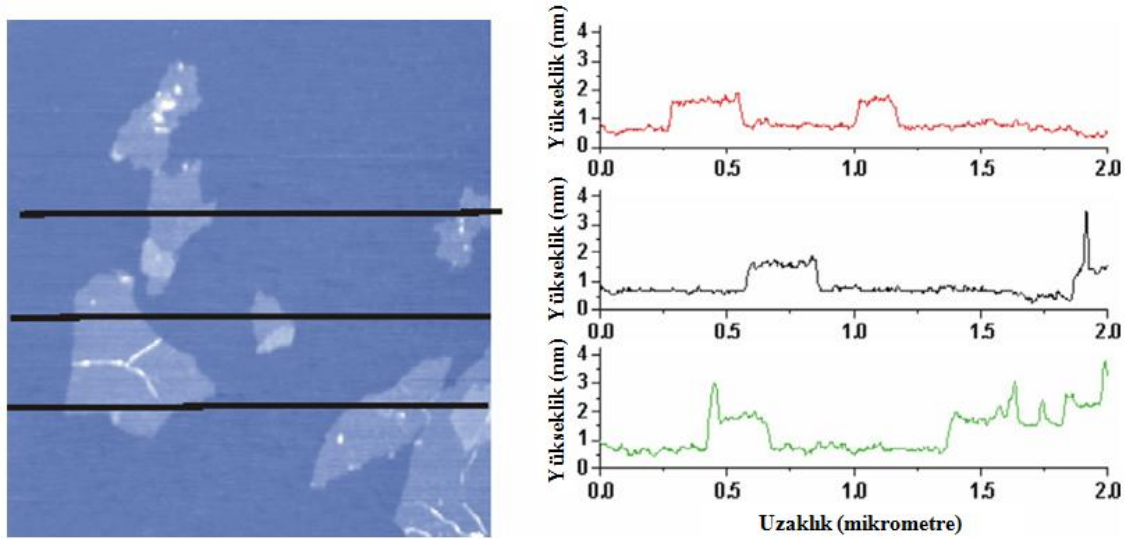
Diğer taraftan kusursuz yapıdaki grafen I^-/I_3^- elektrokatalizi için sınırlı sayıdaki aktif kısmı göz önüne alındığında zıt elektrot için doğru bir aday olmayabilir. Poli(3,3-etilendioksitiyofen)-poli(stiren sülfonat) (PEDOT:PSS), poli(3,3-dietil-3,4-dihidro-2H-tieno-[3,4-b][1,4]dioksepin) (PProDOT-ET₂), polipirol ve polianilin zıt elektrot malzemesi olarak incelenen iletken polimerlerdir. Bunların arasında polianilin sahip olduğu elektrokimyasal aktivite, kararlılık, düşük maliyet, yüksek derecede işletilebilirlik ve gelişmiş redoks özellikleri nedeniyle yüksek potansiyele sahip bir elektrot malzemesidir. Grafen/PANI nanokompozitinden oluşan zıt elektrotu temel alan çalışmalar, bu elektrotun saf grafen ve saf PANI elektrotlarına göre daha yüksek elektrokimyasal performans sergilediğini göstermiştir. Bunun yanında Grafen/PANI elektrotundan elde edilen verimler saf Pt elektrotunun verimleriyle karşılaştırılabilir seviyelerde olduğu rapor edilmiştir. Bu nedenle Grafen/PANI nanokompoziti, yüksek maliyeti göz önüne alındığında Pt elektrotunun yerini alma potansiyeline sahiptir (Liu vd. 2012, Wang vd. 2012a, Wang vd. 2012b).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Grafit oksitten kimyasal indirgeme yöntemi ile grafen eldesi, grafen-gümüş nanotanecek nanokompozitleri ve Grafen-iletken polimer nanokompozitlerini temel alan süperkapasitör, biyosensör ve elektrokimyasal sensör ve güneş hücreleri uygulamaları ile ilgili son yıllarda süreli yayınlarda yer alan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

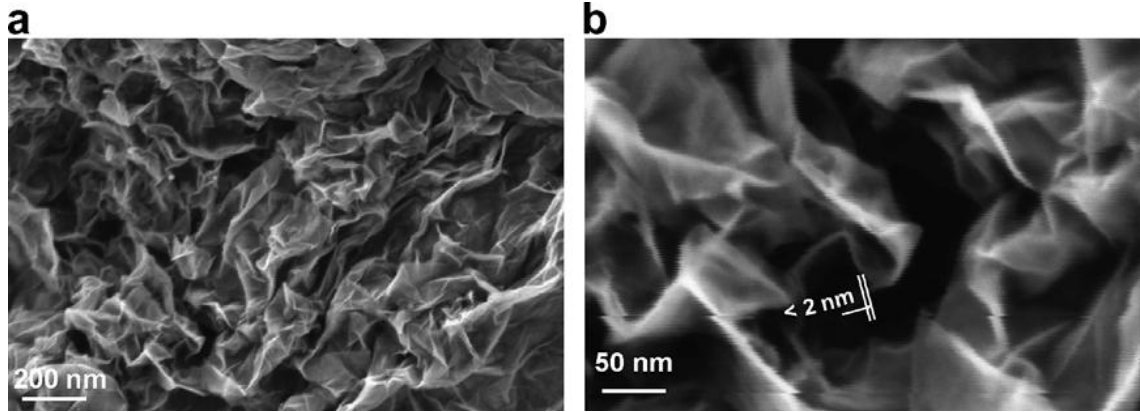
Stankovich vd. (2007), grafit oksitten ultrasonikasyon yolu ile elde edilen grafen oksiti hidrazin hidrat ile kimyasal olarak indirgeyerek grafen sentezlemişlerdir. Hazırlanan grafen oksit ve grafen örneklerinin analizlenmesinde SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu), XPS (X-ışını fotoelektron spektroskopisi), TGA (Termogravimetrik Analiz), FT-NMR, Raman spektrumu ve elektriksel iletkenlik ölçümü için iki nokta yöntemi uygulanmıştır.

Şekil 3.1’de grafit oksitin ultrasonikasyon ile tabakalarına ayrılması sonucu elde edilen grafen oksitin AFM görüntüleri verilmiştir. AFM görüntüleri grafen oksit nanotabakalarının yaklaşık 1 nm kalınlığında olduğunu göstermiştir. Bu durum grafit oksitin ultrasonikasyon ile etkin bir şekilde tabakalarına ayrıldığını göstermektedir.



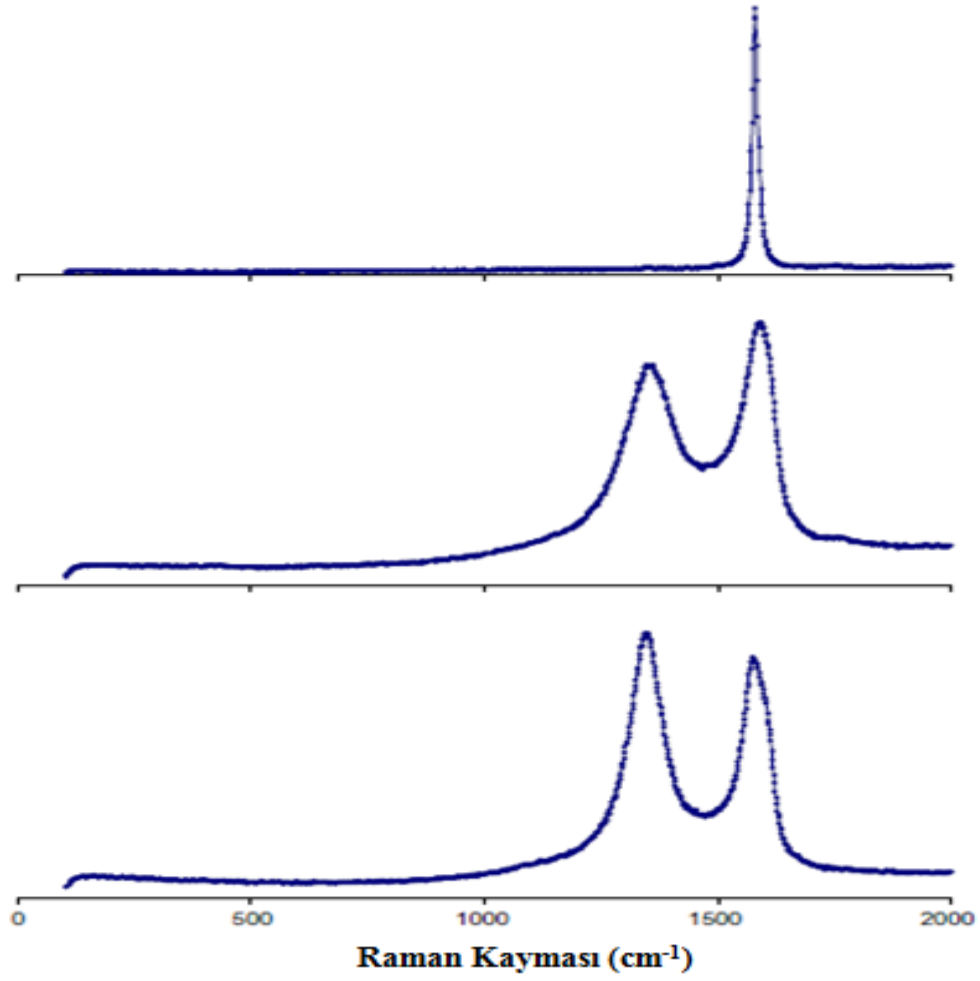
Şekil 3.1 Grafen oksit tabakalarının AFM görüntüleri ve yükseklik profilleri

Hidrazin hidrat ile kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksitin SEM görüntüleri, birbirlerine yakın şekilde yerleşmiş olan grafen nanotabakalarının ince, buruşuk ve kısmi olarak kümelenmiş halde elde edildiğini göstermiştir (Şekil 3.2). Grafen tabakalarının katlanmış bölgelerinde ortalama tabaka kalınlığı yaklaşık 2 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 3.2.b).



Şekil 3.2.a. Grafen tabakalarının SEM görüntüsü, b. Kalınlığı ~2 nm olan bir grafen tabakası

Saf grafitin, grafit oksite ve grafen oksitin grafene kimyasal dönüşümündeki yapısal değişimler örneklerin Raman spektrumlarına da yansımaktadır. Şekil 3.3’de saf grafit ve grafen oksitin Raman spektrumları görülmektedir. Saf grafitin raman spektrumunda 1585 cm^{-1} raman kayması civarında bulunan pik G bandı olarak adlandırılır. Grafen oksitin Raman spektrumunda is G bandı yayvanlaşır ve G bandının yanında 1330 cm^{-1} Raman kayması civarında ortaya çıkan pike D bandı adı verilir. Bu pikin oluşum nedeni grafen nanotabakaları üzerindeki yaygın oksidasyonun sonucunda düzlemdeki sp^2 bölgelerinin boyutlarındaki azalmadır. İndirgenmiş grafen oksitin Raman spektrumu da hem D hem de G bantları içerir; ancak D/G şiddet oranı (I_D/I_G) grafen oksitinkine göre artış göstermiştir. Bu durum indirgenme öncesi grafit oksittekine göre tepkime boyunca daha fazla sayıda ve daha küçük boyutlarda grafitik bölgelerin oluşumu ile ifade edilir. Bu sonuç grafen oksit yapısındaki oksijenli grupların önemli ölçüde giderilerek grafenin başarıyla hazırlandığının bir başka göstergesidir.

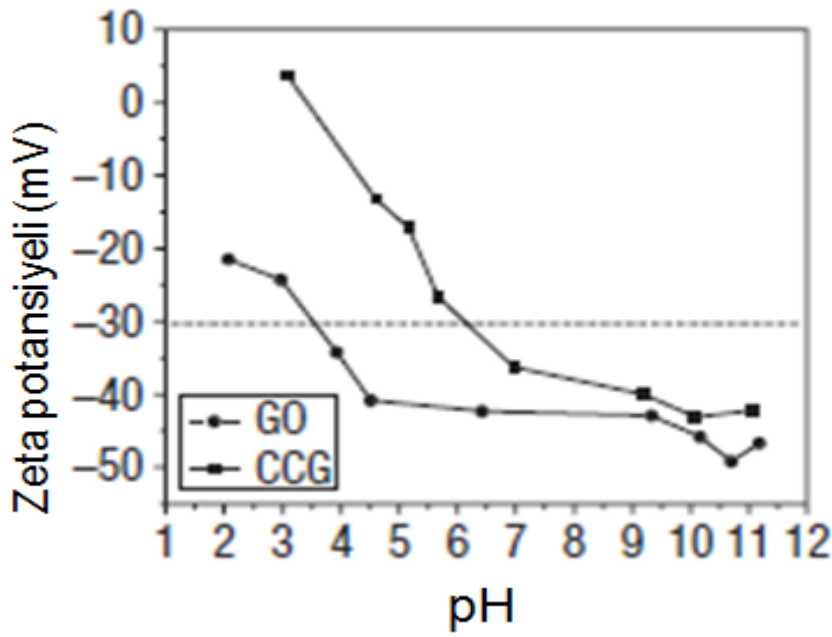


Şekil 3.3 Grafit (üst), grafen oksit (orta) ve grafenin (alt) Raman spektrumu

Li vd. (2008), grafen oksiti NH_3 eklenerek bazik hale getirilen ortamda ($\text{pH} = 10$) hidrazin hidrat ile kimyasal olarak indirgeyerek su içerisinde kararlı şekilde dispers olan grafen tabakalarını hazırlamışlardır. Çalışmada indirgeyici olarak kullanılan hidrazin miktarının indirgenme performansı ve grafen iletkenliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sentezlenen grafen yapısı UV-görünür bölge spektrofotometresi, zeta potansiyeli, FTIR spektrometresi, AFM, dört nokta iletkenlik ölçüm yöntemi, elementel analiz ve mekanik gerilim testleri ile karakterize edilmiştir.

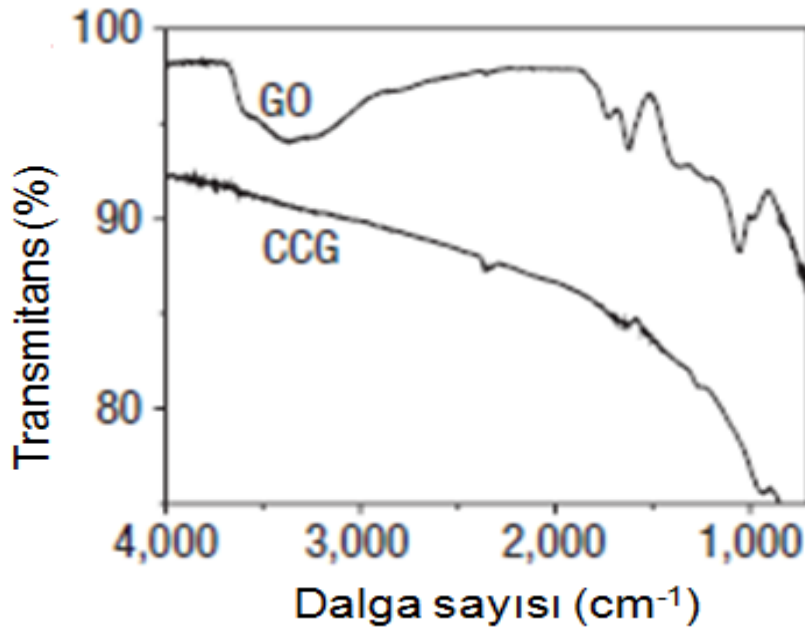
Şekil 3.4'te grafen oksit (GO) ve kimyasal indirgeme ile elde edilen grafenin (CCG) zeta potansiyelleri verilmiştir. -30 mV daha negatif zeta poansiyeli değerleri bir

dispersiyonun kararlılığın sağlanması için gerekli itme kuvvetlerinin elde edildiğinin göstergesidir. Grafen oksit ve grafenin zeta potansiyeli değerleri pH'a bağlı olarak değişmektedir. Her pH değerinde grafen oksit, grafene göre daha yüksek zeta potansiyeline sahip olmasına karşın, pH 6.1'den daha yüksek pH değerlerinde grafenin zeta potansiyeli -30 mV değerinin altına düşmüştür. pH değeri 10 civarına yükseltildiğinde grafenin zeta potansiyeli -43 mV'a ulaşmıştır. Bu nedenden dolayı grafen oksitin kimyasal olarak indirgenmesi için ortam pH'ı NH_3 çözeltisi ile 10'a ayarlanmıştır.



Şekil 3.4 Grafen oksit (GO) ve kimyasal indirgeme ile elde edilen grafenin (CCG) pH'ın fonksiyonu olarak zeta potansiyelleri

FTIR analizi grafen oksitin kimyasal olarak indirgenmesi yönteminde indirgenme etkinliğinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Şekil 3.5'de grafen oksit (GO) ve kimyasal indirgeme ile elde edilen grafenin (CCG) FTIR spektrumları verilmiştir. Grafen oksitin FTIR spektrumundaki başta 1700 cm^{-1} civarındaki karboksil gruplarının olmak üzere grafen oksite ait fonksiyonel grupların spesifik piklerinin, grafenin spektrumunda kaybolması ya da önemli ölçüde zayıflaması grafen oksitin etkin bir şekilde indirgenmiş olduğunu göstermektedir.



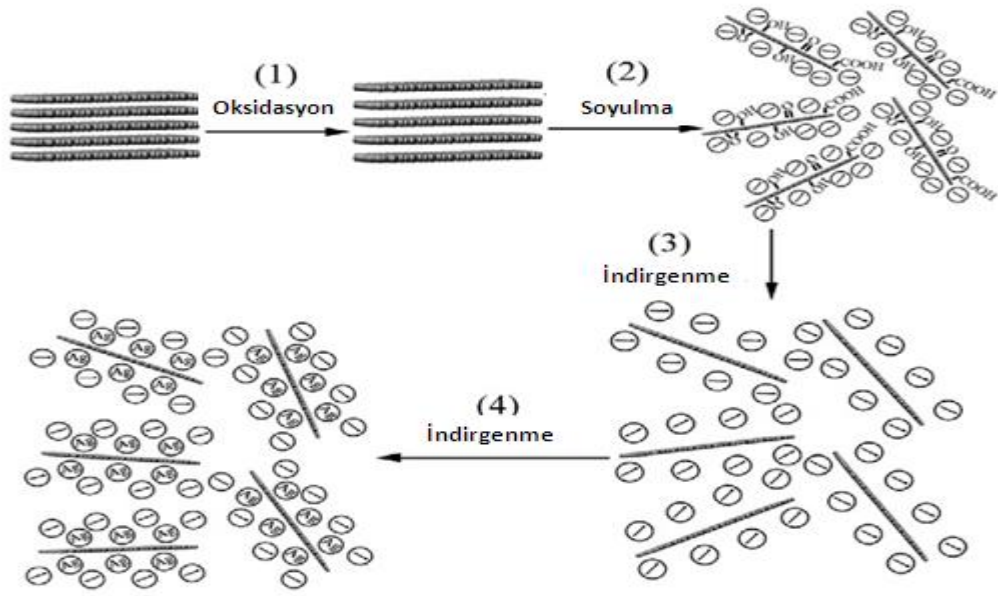
Şekil 3.5 Grafen oksit (GO) ve kimyasal indirgeme ile elde edilen grafenin (CCG) FTIR spektrumu

Çizelge 3.1’de hidrazin hidrat miktarının değişimi ile hazırlanan grafenin elementel analiz sonuçları ve elektrik iletkenliğindeki değişim verilmiştir. İndirgenme sırasında grafen oksit yapısındaki oksijen içeren fonksiyel gruplar uzaklaştığından C/O oranı artar. Hidrazinin grafitte oksite oranı ($R_{N_2H_4/GO}$) 7:10’dan daha düşük olduğunda $R_{N_2H_4/GO}$ oranının artışıyla C/O oranı elektrik iletkenliği artar. $R_{N_2H_4/GO}$ oranı bu değerin üstünde artmaya devam ettiğinde ise ne elementel bileşimde ne de elektrik iletkenliğinde kayda değer bir değişim gerçekleşmediği için $R_{N_2H_4/GO}$ 7:10 değeri yüksek iletkenliğe sahip kararlı grafen dispersiyonlarının hazırlanması için optimum oran olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 3.1 Farklı miktarlarda hidrazin hidratlarla hazırlanan grafen örneklerinin elementel analiz sonuçları ve iletkenlik değerleri

$R_{N_2H_4/GO}$	C (wt%)	N (wt%)	H (wt%)	O (wt%)	C/N	C/O	İletkenlik (S/m)
0.87:10	60.40	3.53	1.50	34.57	20.1	2.33	4
3.5:10	63.89	3.03	1.17	31.90	24.6	2.67	37
7:10	82.92	3.25	0.11	13.72	29.8	8.06	7222
35:10	85.32	3.15	0.11	11.42	31.6	9.97	7161
70:10	81.25	4.09	0.19	14.46	23.3	7.49	7272
700:10	84.25	3.78	0.40	11.57	26.0	9.71	7287

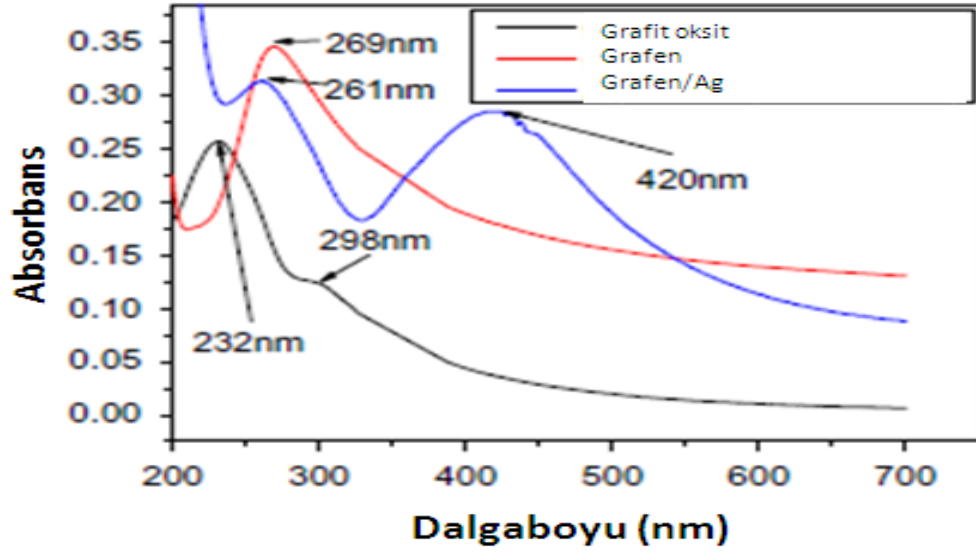
Xu vd. (2011), grafen-gümüş nanotanecek hibrit yapısını, sulu çözelti içerisinde grafen oksit ve gümüş iyonlarının, Li vd. 2008'in çalışmasında optimum değer olarak saptanan $R_{N_2H_4/GO}$ 7:10'in üzerinde hidrazin hidrat eklenerek ardışık olarak indirgenmesi ile hazırlanmışlardır (Şekil 3.6). Hazırlanan kompozitin UV-vis spektroskopisi, AFM, SEM, TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu), XRD, Raman, EDX, CV (Döngüsel Voltametre) ve zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Grafen-gümüş nanotanecek filminin $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ redoks çiftinin elektrokimyasal reaksiyonları için etkinliği incelenmiştir.



Şekil 3.6 Grafen/AgNP nanokompoziti sentezinin şematik gösterimi

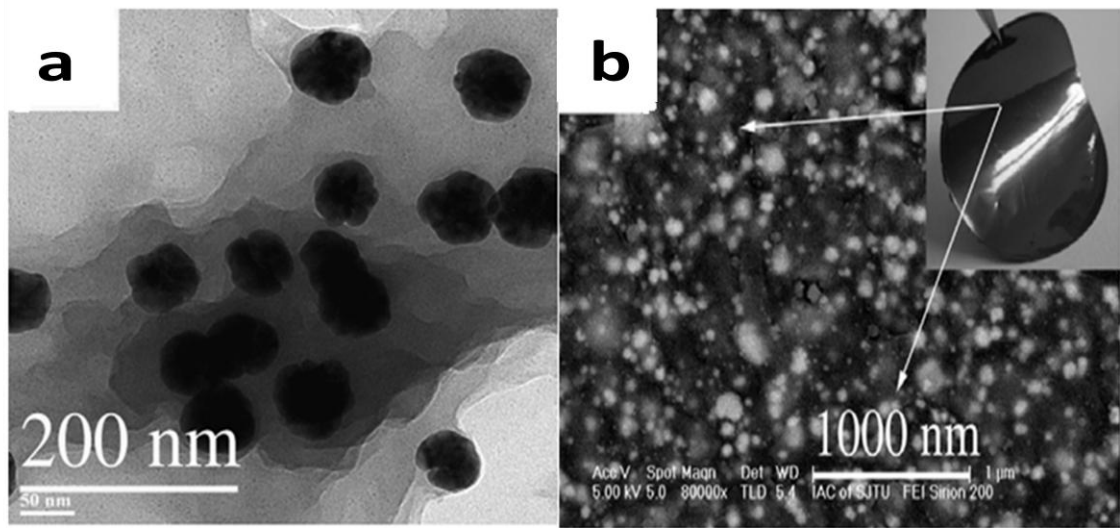
(1) Grafitin grafit okside oksidasyonu ile tabakalar arası uzaklığın artışı, (2) Grafit oksitin sonikasyon ile tabakalarına ayrılması ile grafit oksit oluşumu (3) grafit oksit koloidinin hidrazin ile indirgenmesi ile iletken grafene dönüşümü, (4) Fazla hidrazin ile gümüş iyonlarının gümüş nanotaneçiklerine indirgenmesi sonucu Grafen/AgNP nanokompoziti oluşumu.

Şekil 3.7 grafit oksit, grafen ve Grafen/AgNP nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumunu göstermektedir. Grafit oksitin UV-görünür bölge spektrumunda iki karakteristik pik bulunmaktadır. Bunlardan 232 nm maksimumunda bulunan pik aromatik C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Omuz şeklinde bulunan 298 nm'deki pik ise C=O bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle oluşmuştur. Hidrazin hidrat ile indirgenme sonucunda oksijen içeren fonksiyonel gruplar uzaklaştırılmış ve grafen tabakalarının elektronik bağlanması (conjugation) restore edilmiştir. Bu nedenle grafit oksitin 232 nm'deki karakteristik absorpsiyon piki 269 nm'ye kaymıştır (redshift) ve 298 nm'deki absorpsiyon piki kaybolmuştur. Aşırı hidrazin içeren sulu grafen dispersiyonu içerisine gümüş iyonlarının eklenmesi sonucunda ~ 420 nm de oluşan yeni pik açık bir şekilde gümüş nanotaneçiklerinin varlığını göstermektedir. Bu absorpsiyon piki gümüş nanotaneçiklerine ait karakteristik yüzey plazmon rezonansıdır.



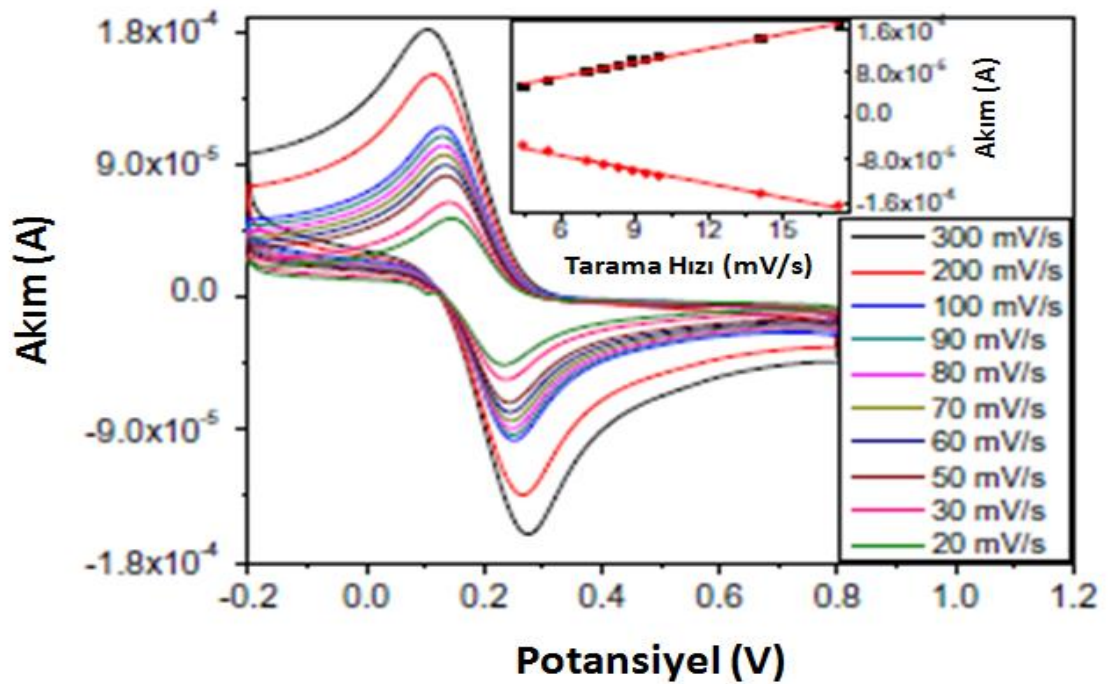
Şekil 3.7 Grafit oksit, grafen ve Grafen/AgNP nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumu

Grafen/AgNP nanokompozitinin yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesinde SEM ve TEM analizleri kullanılmıştır. TEM görüntüleri gümüş nanotaneceklerinin grafen tabakaları içerisinde gömülü halde elde edildiğini göstermektedir. Gümüş nanotaneceklerle ağırlıklı olarak küresel yapıdadır ve tanecik çapları 40-70 nm aralığında değişmektedir (Şekil 3.8.a). TEM görüntüleri ile uyumlu olarak grafen filminin SEM görüntüsünde yaklaşık 50 nm çaplı gümüş nanotaneceklerinin tek düze bir şekilde grafen filmi üzerinde dağıldığı gözlenmiştir (Şekil 3.8.b).



Şekil 3.8 Grafen/AgNP nanokompozitinin, a. TEM, b. SEM görüntüsü

Grafen/Ag filminin döngüsel voltametre (CV) tepkisi $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çifti içeren elektrolit kullanılarak incelenmiştir. Bu redoks sistemi Grafen/Ag filmi/çözücü arayüzeyinde elektron aktarımı ile ilişkili elektrokimyasal davranışın ortaya çıkarılması amacıyla kullanılmıştır. Şekil 3.9 Grafen/Ag film elektrotunun farklı tarama hızlarında (20-300 mV/s) ve potansiyel aralığında (-0.2-0.8 V) kaydedilmiş CV eğrilerini göstermektedir. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ redoks çiftinin yükseltgenme ve indirgenmesi sonucu CV eğrilerinde bir çift pik oluşmaktadır. Tarama hızının artışı ile pikten pike potansiyel ayrımı (ΔE_p) de artış göstermektedir. Saf grafen elektrodunun ΔE_p değeri, Grafen/Ag filminin ΔE_p değerine göre daha yüksek olduğu için Grafen/AgNP yapısının elektron aktarım hızının saf grafene göre daha yüksek olduğu ifade edilmiştir. Bu durum Grafen/AgNP kompozitinin elektrokataliz ve elektrokimyasal sensörler alanında yüksek potansiyelle sahip olduğunu göstermektedir.

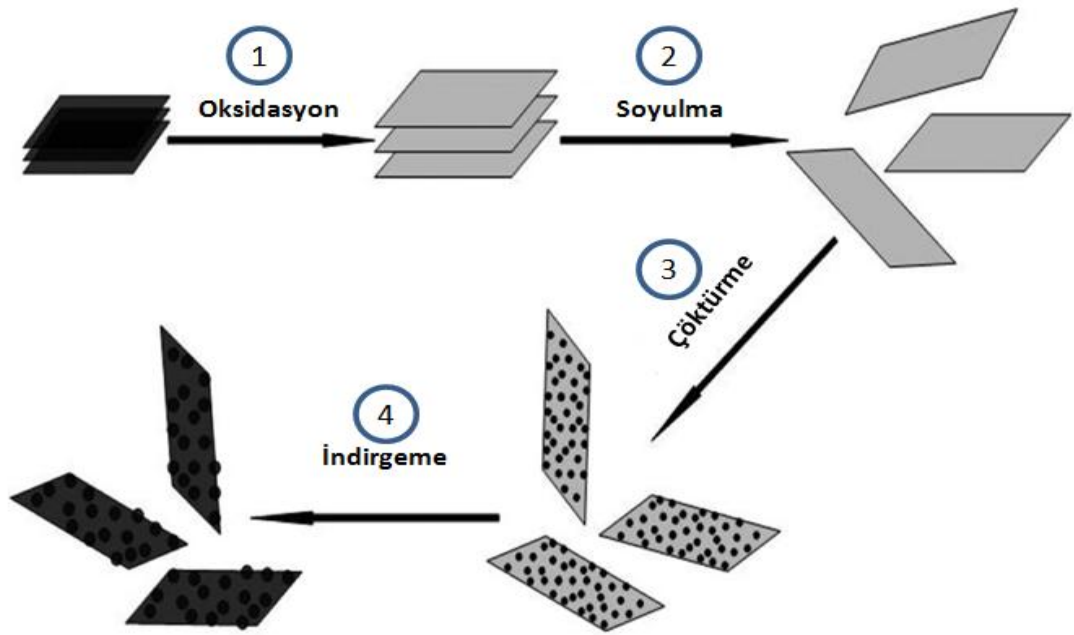


Şekil 3.9 Grafen/Ag filminin 0,1 M KCl içeren 1 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ çözeltisinde farklı tarama hızlarının uygulanması ile elde edilen CV eğrileri

Li ve Liu (2010), grafen/gümüş nanotanecik yapısını sırasıyla gümüş nitrat ve grafen oksiti ardışık olarak indirgeyerek hazırlamıştır. İşlem sonunda sentezlenen

grafen/gümüş nanotanecek kompozit yapısı TEM, XRD, XPS, Raman ve UV-vis spektroskopisi analizleri ile karakterize edilmiştir.

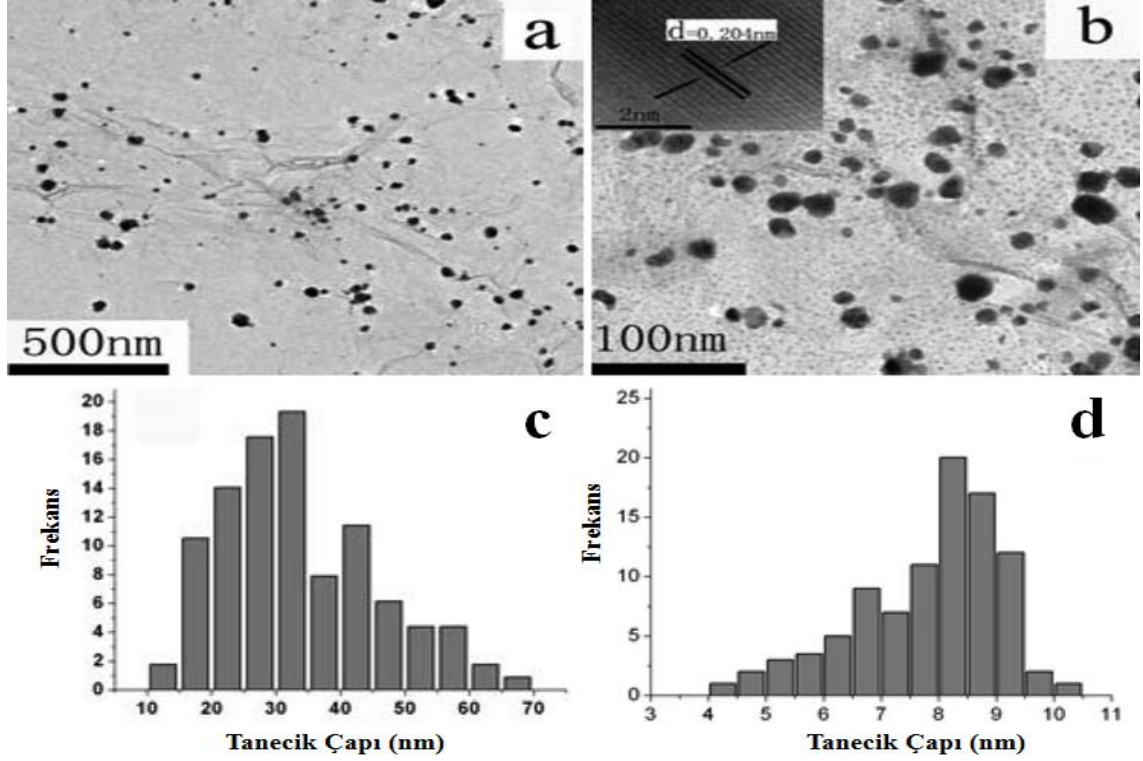
Şekil 3.10'da nanokompozitin hazırlanması şematik olarak gösterilmiştir. Bu işlem dört basamaktan oluşmaktadır. (1) Grafitin grafit oksite oksidasyonu ile tabakalar arası uzaklığın artırılması; (2) grafit oksitin su içinde sonikasyonu ile grafit oksit sulu dispersiyonunun hazırlanması (3) gümüş iyonlarının grafit oksit dispersiyonu içerisinde sodyum borhidrürle indirgenmesi ile gümüş nanotaneceklerinin grafit oksit tabakaları üzerine çöktürülmesi; (4) grafit oksit tabakalarının ortama bir miktar daha sodyum borhidrür eklenip çözelti sıcaklığı 80 °C'ye yükseltilmesi ile indirgenmesi sonucunda grafit/AgNP nanokompozitinin hazırlanması.



Şekil 3.10 Gümüş nanotaneceklerinin grafit tabakaları üzerinde hazırlanması

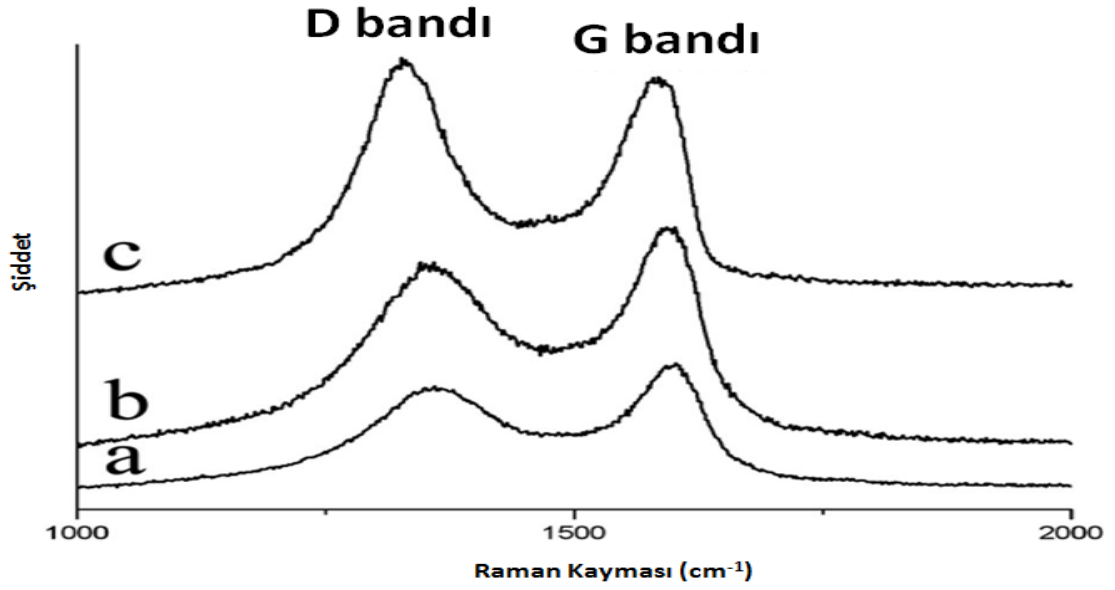
Grafen/AgNP nanokompozitinin TEM görüntüleri bol miktarda gümüş nanotaneceklerinin grafit nanotabakaları üzerinde iyi bir şekilde dağıldığını göstermektedir (Şekil 3.11.a,b). Küçük boyutlu nanotaneceklerle beraber, grafit tabakalarının özellikle buruşuk bölgeleri üzerinde daha büyük boyutta gümüş nanotanecekleri de çöktürülmüştür. Küçük boyutlu nanotaneceklerin ortalama tanecik

boyutları yaklaşık olarak 9 nm'dir (Şekil 3.11.d). Büyük nanotaneceklerinin ortalama çapları ise yaklaşık olarak 35 nm'dir (Şekil 3.11.c).



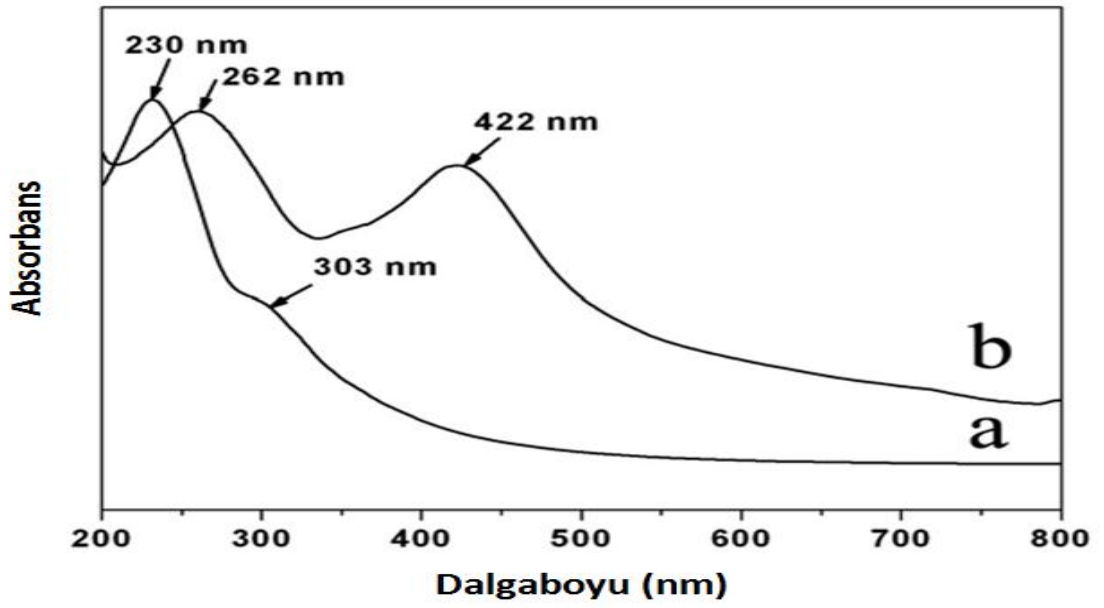
Şekil 3.11.a.b. Grafen/AgNP nanokompozitinin farklı büyütmelelerde çekilmiş TEM görüntüleri, c. küçük taneciklerin tanecik boyut dağılımı, d. büyük taneciklerin tanecik boyut dağılımı

Şekil 3.12’de grafen oksit, grafen oksit/AgNP ve grafen/AgNP nanoyapılarının Raman spektrumları gösterilmiştir. Grafen oksitin kimyasal indirgeme yolu ile grafene dönüşümü sonucunda D bandı şiddetinin G bandı şiddetine göre oranı (I_D/I_G) 0.85’ten 1.1’e yükselmiştir. Bu durum grafen oksitin grafene indirgendiğinin göstergesidir. Ayrıca grafen oksit/AgNP’nin ID/IG oranı grafen oksit ile aynı olmasına karşın pik şiddeti grafen oksite göre daha şiddetlidir. Bunun nedeni gümüş nanotaneceklerinin yoğun yerel elektromanyetik alanlarından kaynaklanan yüzey geliştirilmiş Raman saçılımıdır (SERS).



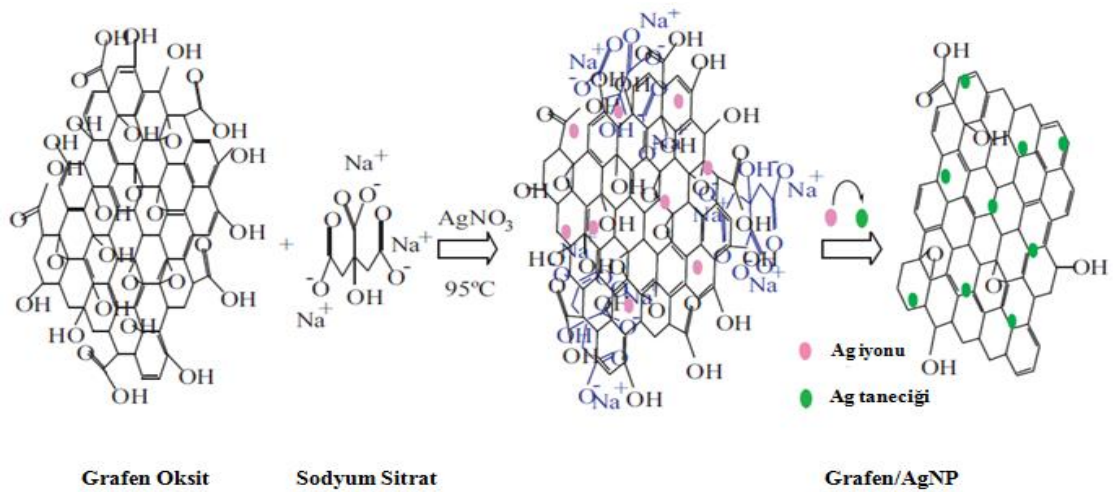
Şekil 3.12.a. Grafen oksit, b. grafen oksit/AgNP, c. grafen/AgNP nanoyapılarının Raman spektrumu

Şekil 3.13'te grafen oksit ve grafen/AgNP nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumları gösterilmiştir. Grafen oksite ait olan karakteristik piklerden 230 nm'deki pik indirgenme sonrasında 262 nm'ye kaymışken 303 nm'deki omuz kaybolmuştur. Grafen/AgNP nanokompozitinin spektrumunda ise 422 nm'de gümüş nanotaneciklerine ait SPR bandı oluşmuştur. Sodyum borhidrür ile indirgenerek elde edilen yaklaşık 10 nm çapındaki saf gümüş nanotaneciklerinin SPR bandı 390 nm'dedir. Grafen/AgNP nanokompoziti için ise SPR bandı 422 nm'de oluşmuştur. Gümüş çekirdeğinin elektron yoğunluğundaki azalma ve grafen tabakaları tarafından tetiklenen, ortamın dielektrik sabitindeki azalma sonucunda gümüş yüzey plazmon bandında “redshift” denilen kırmızı band kayması gerçekleşmiştir.



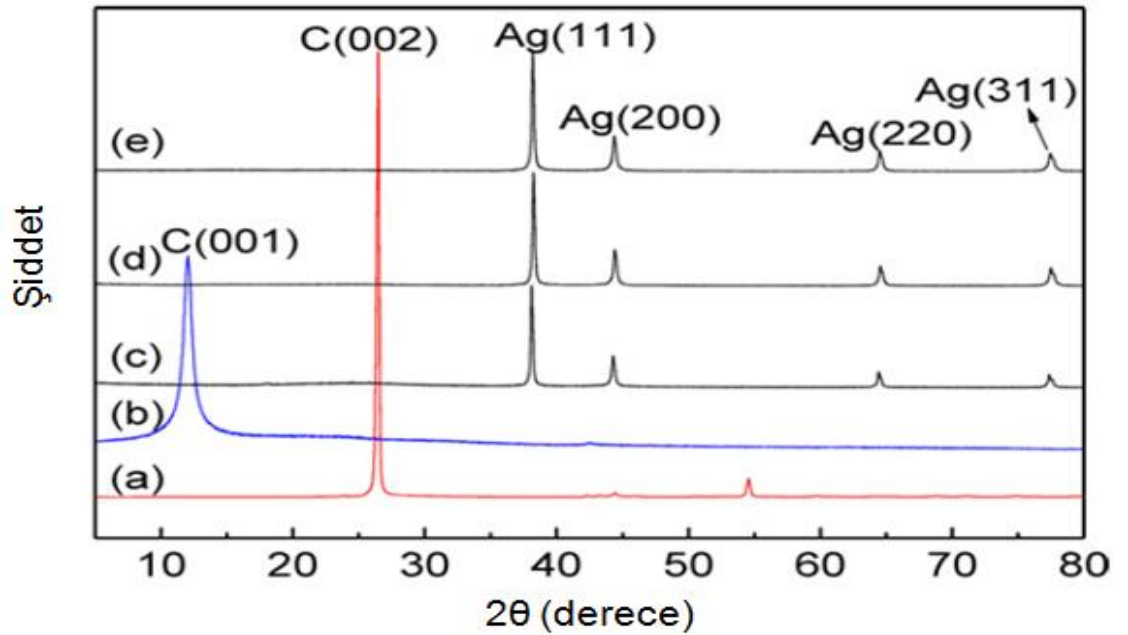
Şekil 3.13.a. Grafen oksit, b. grafen/AgNP nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumu

Yuan vd. (2012), grafen oksit/gümüş nitrat su çözeltisindeki, grafen oksit ve gümüş nitratı, hem stabilizör hem de indirgeyici rolündeki sodyum sitratla eşanlı olarak indirgeyerek grafen/gümüş nanotanecek nanokompozitini çevre dostu bir şekilde indirgemişlerdir (Şekil 3.14). Nanokompozitin karakterizasyonu XRD (X ışını kırınımı), SEM, TEM, FTIR, Raman, UV-görünür bölge spektroskopileri ve antibakteriyel aktivite testleri ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.14 Grafen/AgNP kompozitinin sodyum sitratla hazırlanmasının şematik gösterimi

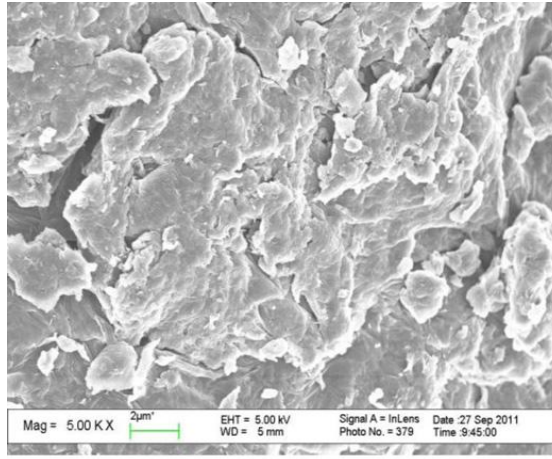
200 mg grafit oksit içeren dispersiyona eklenen sırasıyla 50, 200 ve 410 mg AgNO_3 ile hazırlanan Grafen/AgNP-1, Grafen/AgNP-2, Grafen/AgNP-3, grafit oksit ve grafitin XRD analizleri şekil 3.15'te gösterilmiştir. Grafit kendi yüksek kristalliliğinin göstergesi olan 26.4° 'deki karakteristik piki (002) sergilemiştir. Oksidasyon sonucunda saf grafitte ait olan 26.4° piki kaybolmuş ve yerine grafit oksite ait 10.4° piki ortaya çıkmıştır. Bu pik grafit tabakaları arasındaki uzaklığın $3,35 \text{ \AA}$ 'den $8.5 \text{ \AA}$ 'e yükseldiğinin göstergesidir. Grafen/AgNP örneklerinin XRD analizlerinde ise $2\theta = 38.2^\circ, 44.4^\circ, 64.5^\circ$ ve 77.5° 'de olmak üzere dört pik bulunmaktadır. Bu pikler kübik gümüş kristallerinin sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu durum indirgenme işlemi sonrasında gümüş nanotaneceklerinin oluştuğunun göstergesidir.



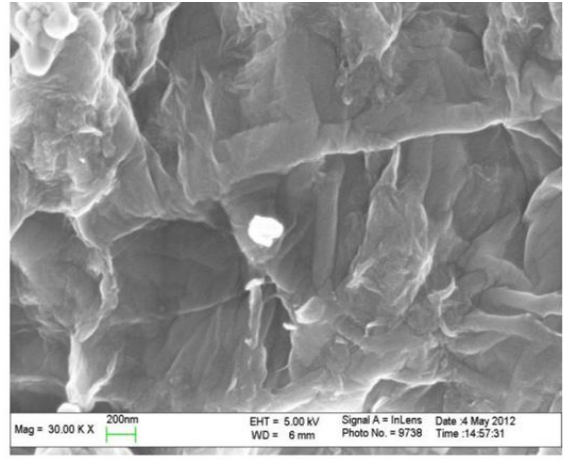
Şekil 3.15.a. Grafit, b. grafit oksit, c. Grafen/AgNP-1, d. Grafen/AgNP-2, e. Grafen/AgNP-3 örneklerinin XRD analizleri

Şekil 3.16'da grafit oksit, Grafen/AgNP-1, Grafen/AgNP-2 ve Grafen/AgNP-3 örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Grafit oksit sıkıca paketlenmiş katmanlı bir yapıya sahiptir (Şekil 3.16.a). Grafen yüzeyleri üzerine çöktürülen Ag nanotanecekleri aralayıcı rolü üstlenerek komşu tabakaların birbirlerinden ayrı halde kalmalarını

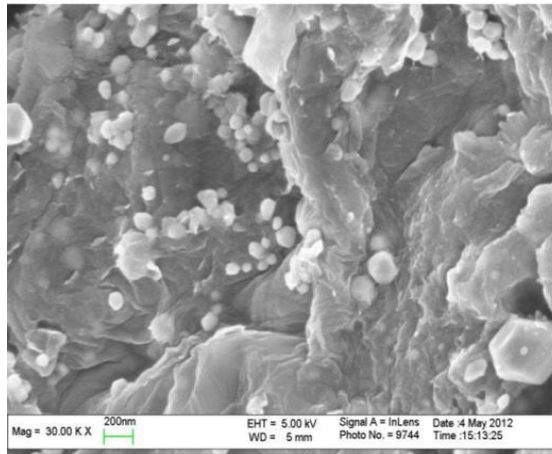
sağlamıştır ve grafen/AgNP örneklerinde kıvrımlı ve dalgalı bir morfoloji gözlenmiştir. Eklenen AgNO_3 miktarı ise hazırlanan gümüş nanotaneceklerinin şekil ve boyutlarını etkilemiştir. Düşük dozajda AgNO_3 eklenen örnekte grafen tabakaları üzerine çöktürülen gümüş nanotanecekleri oldukça azdır (Şekil 3.16.b). AgNO_3 miktarının artırıldığı Grafen/AgNP-2 örneğinde ise gümüş nanotanecekleri, grafen tabakaları üzerinde birbirlerinden ayrı halde ve rastgele bir şekilde dağılmış durumdadır. Aralayıcı rolü üstlenerek komşu tabakaları birbirlerinden ayırmışlardır (Şekil 3.16.c). AgNO_3 miktarı daha da artırıldığında ise gümüş nanotaneceklerinin tanecik boyutu önemli ölçüde artış göstermiş ve tanecikler agglomerasyon eğilimi sergilemişlerdir (Şekil 3.16.d).



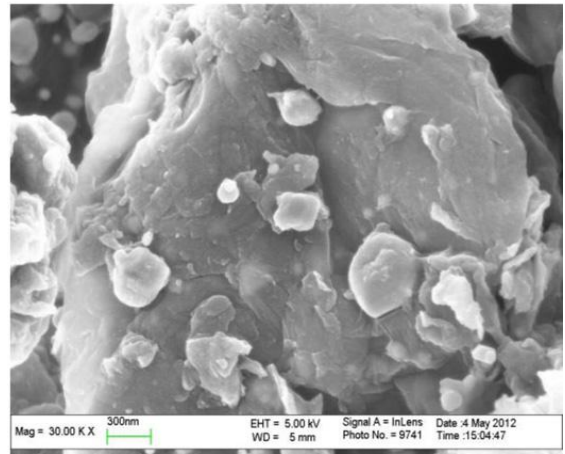
(a)



(b)



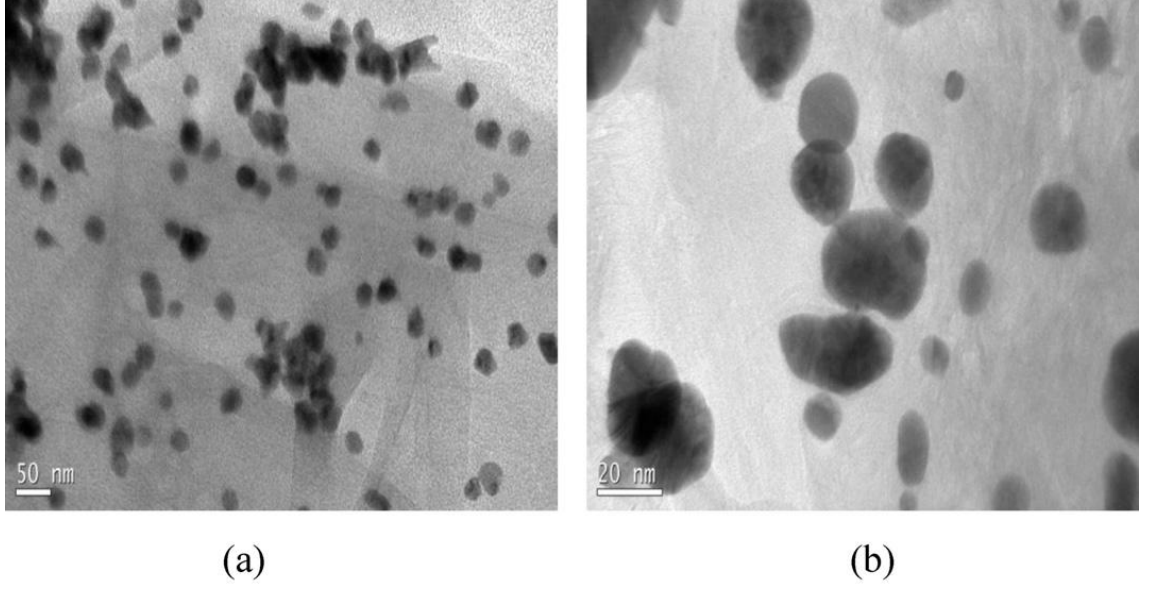
(c)



(d)

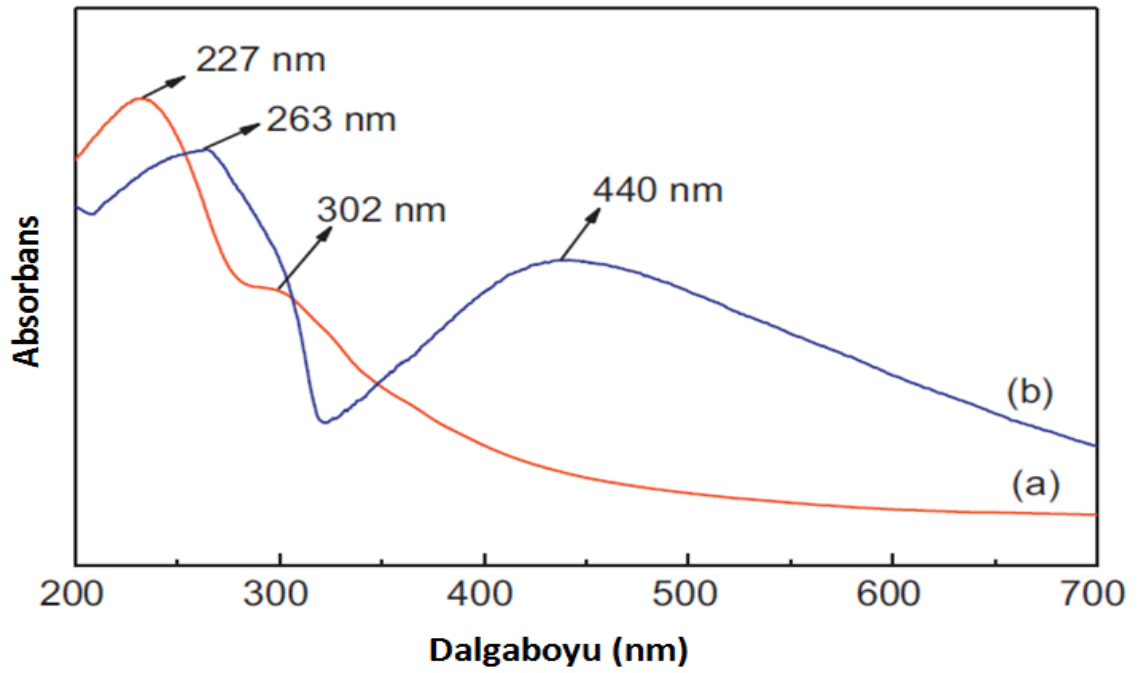
Şekil 3.16.a. Grafit oksit, b. Grafen/AgNP-1, c. Grafen/AgNP-2, d. Grafen/AgNP-3 örneklerinin SEM görüntüleri

Grafen/AgNP-2 örneğinin TEM görüntüleri gümüş nanotaneçiklerinin grafen tabakaları üzerinde homojen bir şekilde dağıldığını ve hazırlanan taneçiklerinin taneçik boyutunun genellikle 20-25 nm aralığında olduğunu göstermektedir (Şekil 3.17).



Şekil 3.17 Grafen/AgNP-2 örneğinin farklı büyütme ölçeklerinde çekilmiş TEM görüntüleri

Şekil 3.18’te grafen oksit ve grafen/AgNP nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumları gösterilmiştir. Grafen oksite ait olan karakteristik piklerden 227 nm’deki pik indirgenme sonrasında 263 nm’ye kaymışken 302 nm’deki omuz kaybolmuştur. Grafen/AgNP nanokompozitinin spektrumunda ise 440 nm’de gümüş nanotaneçiklerine ait SPR bandı oluşmuştur.



Şekil 3.18.a. Grafen oksit, b. Grafen/AgNP örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları

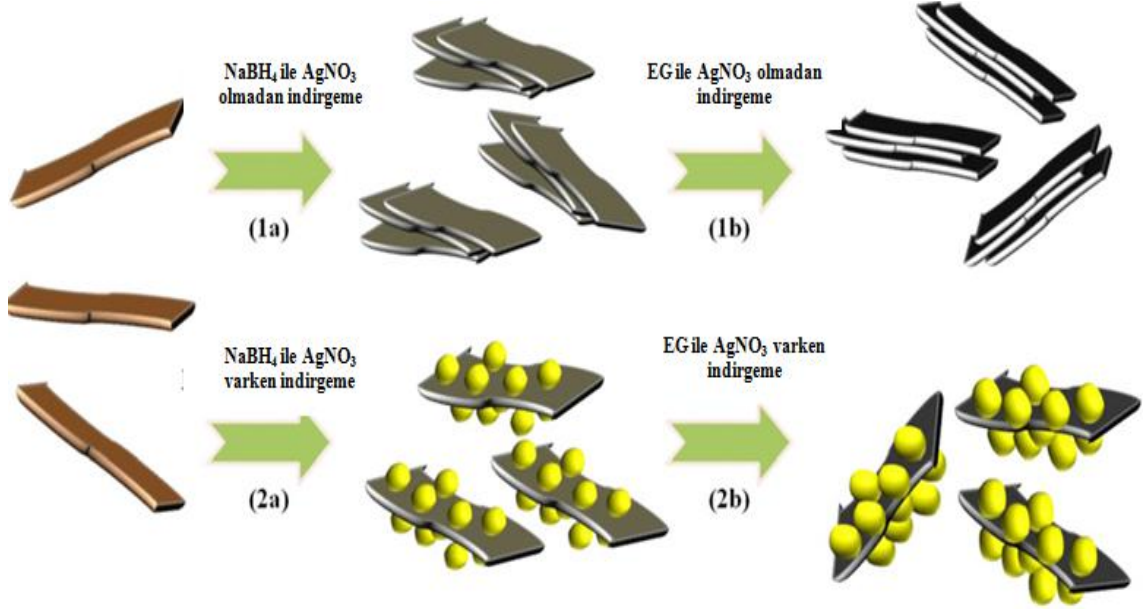
Grafen/AgNP nanokompozitinin antibakteriyel aktivitelerinin incelenmesi amacıyla antibakteriyel testler gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.2). Grafen/AgNP nanokompoziti kullanımı ile *Colibacillus* ve *Canadia albicans* bakteri kültürleri neredeyse tamamen öldürülmüştür. Bu durum Grafen/AgNP nanokompozitinin dezenfeksiyon alanında yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.2 Grafen/AgNP nanokompozitinin antibakteriyel testleri

Bakteri Kültürü	0 dk koloni sayısı	32 saat koloni sayısı	Dezenfeksiyon oranı (%)
Colibacillus	5.5×10^6	1.3×10^4	99.76
Canadia albicans	5.5×10^6	1.1×10^4	99.80

Tien vd. (2011), iki basamaklı indirgeme ile hazırlanan Grafen/gümüş nanotanecek kompozitini temel saydam iletken ince filmlerin sentezlenmesini amaçlamışlardır. Kompozit iletkenliği ve optik geçirgenliği üzerine ince filmlerin kalınlığı ve Ag nanotaneceklerinin etkisi incelenmiştir. Sentezlenen kompozit XPS, XRD, TEM, SEM,

4 Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Cihazı, “Transmission scanner” (geçirim ölçümü) yöntemleriyle karakterize edilmiştir.



Şekil 3.19 İki basamaklı indirgeme prosesinin şematik gösterimi

Grafen-Ag nanotanecek kompozit yapısının elde edilmesinde uygulanan iki basamaklı indirgenme yönteminin şematik gösterimi şekil 3.19’da gösterilmiştir. Grafen oksit ve gümüş nitrat (AgNO_3) için indirgeyici olarak sodyum borhidrür (NaBH_4) ve etilen glikol (EG) kullanılmıştır. İlk basamakta grafen oksit yalnız ya da AgNO_3 ile birlikte NaBH_4 ile indirgenmiş sonra bu basamakta elde edilen yapı ikinci basamakta etilen glikol ile indirgenmiştir. İndirgenmenin iki basamakta olmasının nedeni, NaBH_4 ’ün güçlü bir indirgeyici ajan olmasına karşın, karbonil ve karboksilik asit gruplarını hidroksil gruplarına dönüştürmesi ve hidroksil gruplarını indirgeyememesidir. Etilen glikol daha az reaktif bir indirgeyici ajan olmasına karşın karboksil, karbonil ve hidroksil gruplarını indirgeme olanağı sağlar ve şelatlama ajanı rolüyle grafen nanotabakalarının dispersiyonunu geliştirir. İndirgeme işlemi AgNO_3 olmadan gerçekleştirilirse, indirgenen grafen yapısı hemen birikme eğilimi gösterir. İndirgeme işlemi AgNO_3 varken gerçekleştirilirse sentezlenen gümüş nanotanecekleri, nanoaralayıcı rolü oynayarak grafen tabakaları arasındaki uzaklığı artırarak tabakaların kümelenmesinin önüne geçerler.

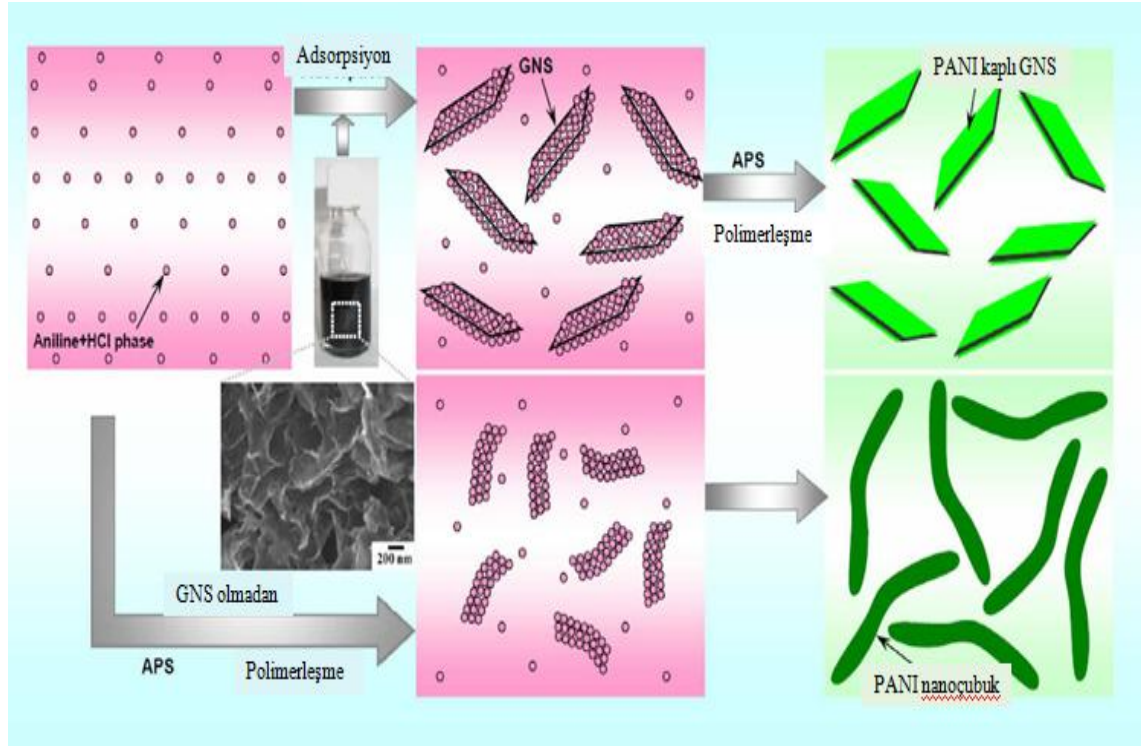
Çizelge 3.3 de hazırlanan ince iletken filmlerin iletkenlik ve saydamlık değerleri verilmiştir. Grafen/Ag filmleri analizlenen diğer filmlere göre çok daha düşük yüzey direnci ortaya koymuşlardır. Bu durum grafen nanotabakaları üzerine eklenen gümüş nanotaneceklerinin etkinliği sonucu yüzey direncinin düşmesi buna bağlı olarak kompozit iletkenliğinin geliştiğinin göstergesidir. Filmin saydamlığı, film kalınlığının artması ile azalmıştır. Grafen yapısına gümüş nanotaneceklerinin girişi saydamlık üzerinde kayda değer bir değişime neden olmamıştır.

Çizelge 3.3 Gümüş yokluğunda ve varlığında grafen ince filmlerinin yüzey direnci ve saydamlık ilişkisi

TCFlerin kalınlığı (nm)	Yüzey direnci (Ωcm^{-1})		R_1/R_2 (%)	Saydamlık (%)		T_1/T_2 (%)
	Gümüş yokken (R_1)	Gümüş varken (R_2)		Gümüş yokken (T_1)	Gümüş varken (T_2)	
5.76	6.1×10^6	3.5×10^1	5428.6	97	95	102.1
11.53	8.5×10^6	9.7×10^3	8762.9	93	92	101.1
17.29	7.7×10^4	8.3×10^2	9277.1	87	88	98.9
28.82	8.2×10^3	9.3×10^1	8817.2	81	78	103.8
57.64	4.6×10^3	6.5×10^1	7076.9	72	70	102.9
86.46	2.5×10^3	3.6×10^1	6944.4	51	48	106.3
115.27	1.9×10^3	4.2×10^4	14523.8	40	37	108.1

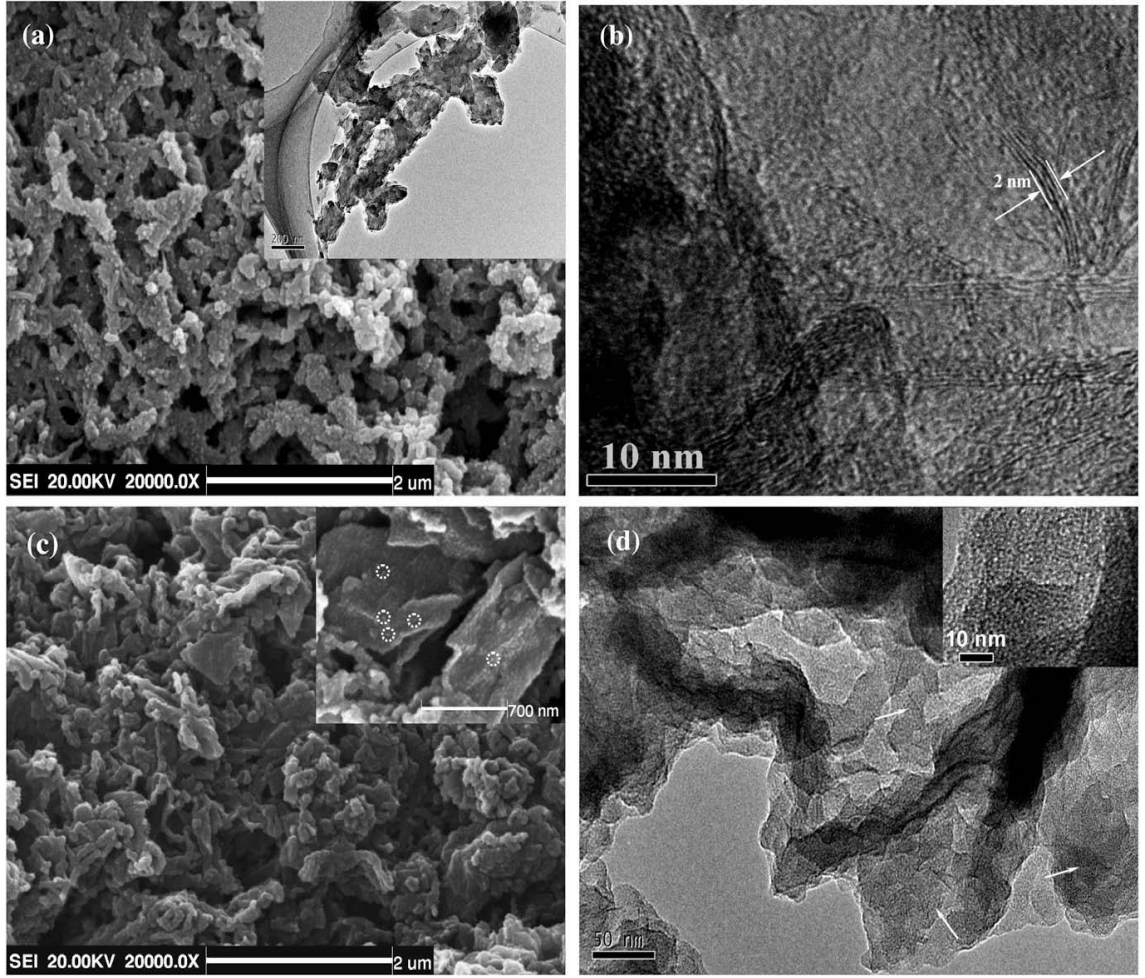
Yan vd. (2011), yerinde polimerizasyon yöntemi ile hazırlanan, süperkapasitör uygulamaları için yüksek spesifik kapasitansa sahip Grafen/PANI nanokompozitinin sentezini amaçlamışlardır. Elde edilen kompozit yapısı XRD, Raman Spektroskopisi, SEM, TEM, CV ve Galvanostatik şarj/deşarj yöntemleriyle analizlenmiştir.

Grafen nanotabakaları (GNS)/polianilin (PANI) kompozit yapısının oluşum mekanizmasının şematik gösterimi şekil 3.20’de verilmiştir.



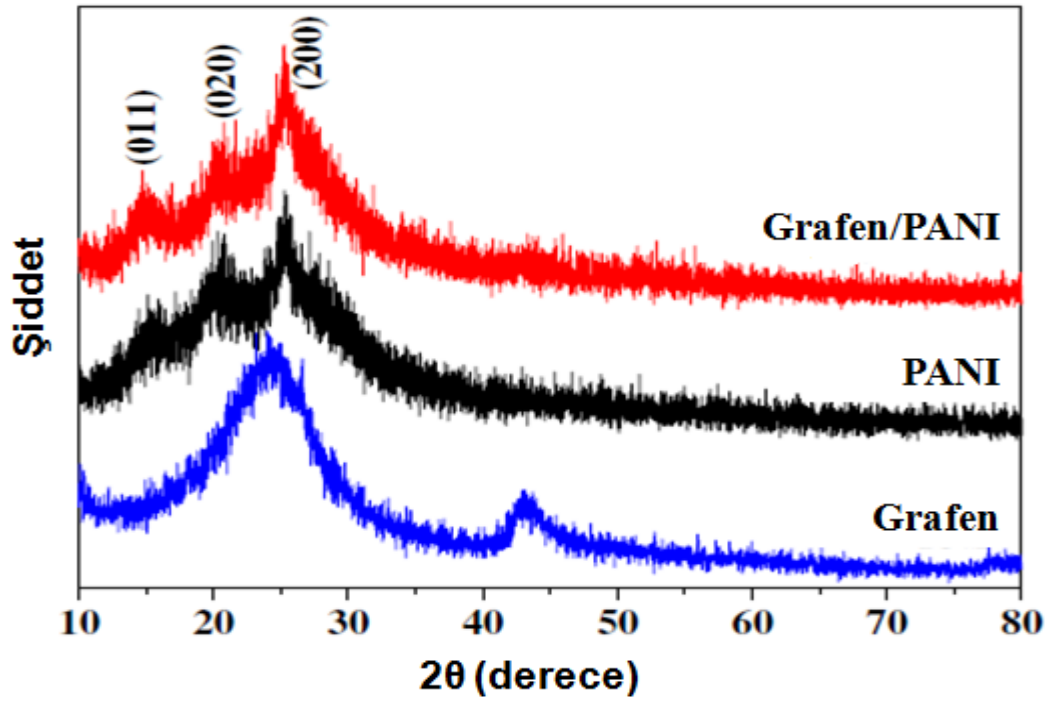
Şekil 3.20 Grafen Nanotabakaları/PANI kompoziti sentezinin şematik gösterimi

Grafen nanotabakalarının elektron alıcı ve anilinin elektron verici oluşu, zayıf bir yük transferi kompleksinin oluşumuna neden olmaktadır. Anilin monomeri grafen süspansiyonu içerisine eklendiği zaman, elektrostatik çekme nedeniyle anilin monomerleri hemen grafen tabakaları üzerine adsorbe olurlar. Grafen olmadan gerçekleştirilen polimerizasyon süresince, PANI tanecikleri yaklaşık ~ 170 nm boyut ve $1-2 \mu\text{m}$ uzunluğa sahip çubuksu birikimler oluştururlar (Şekil 3.21.a). Bunun aksine grafen nanotabakaları ($2-3$ nm kalınlıkta, Şekil 3.21.b), bir destek malzemesi olarak polianilinin çekirdeklenmesi için pek çok aktif merkez sağlar. Bu nedenle ~ 2 nm boyuta sahip polianilin tanecikleri tarafından grafen nanotabakaları homojen bir şekilde kaplanmıştır (Şekil 3.21.d). Bu durum polianilinin dispersiyonunu geliştirir. Bu nedenle süperkapasitör uygulamalarında kullanılacak olan elektrotun elektrokimyasal performansı artar. Ayrıca grafen nanotabakalarının yüzeyinde boyutu yaklaşık olarak 20 nm olan bazı polianilin kümelenmeleri de gözlenmiştir (Şekil 3.21.c).



Şekil 3.21.a. Saf PANI nin SEM görüntüsü, b. Grafen nanotabakaların TEM görüntüsü, c. Grafen/PANI kompozitinin SEM, d. TEM görüntüleri

Şekil 3.22 Grafen, saf PANI ve Grafen/PANI kompozitinin XRD analizini göstermektedir. Grafen örneğinde $2\theta = 24.5^\circ$ ve 42.6° kırınım pikleri grafit benzeri malzemelerin sırasıyla (002) ve (100) yapılarına işaret etmektedir. Saf PANI örneğinde $2\theta = 15.3^\circ$, 20.7° ve 25.2° kristal pikleri ortaya çıkmıştır. Bu pikler emeraldin tuzu formundaki polianilinin (011), (020) ve (200) kristal düzlemlerinin göstergesidir. Grafen/PANI örneğini saf PANI ile aynı kristal piklerine sahiptir. Ayrıca 42.8° kırınım piki kaybolmuştur. Bu durum grafenin tamamen PANI molekülleri ile etkileştiğinin ve PANI tanecikleri ile kaplandığının göstergesidir.



Şekil 3.22 Grafen, saf PANI ve Grafen/PANI kompozitinin XRD dokusu

Grafen/PANI nanokompoziti yapısal ve morfolojik olarak karakterize edildikten sonra Grafen/PANI, saf grafen ve saf PANI ile hazırlanan elektrotlar kullanılarak kompozitin elektrokimyasal performansı incelenmiş ve kapasitansı ölçülmüştür. Bir elektrotun spesifik kapasitansı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanır.

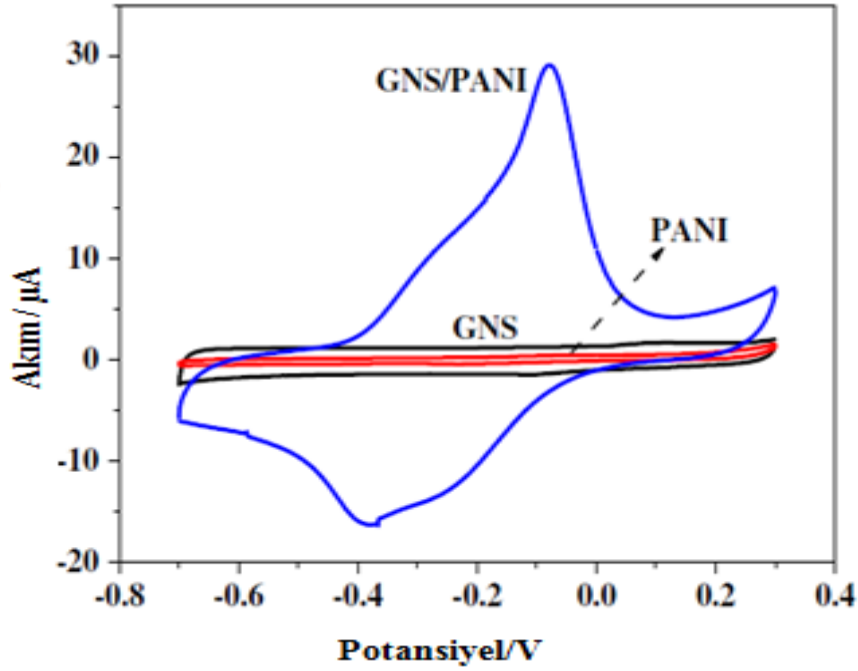
$$C = \left(\frac{I}{\nu} \right) \frac{1}{V} \quad (\mu\text{mV})$$

I: Akım yoğunluğu (A cm^{-2})

V: Potansiyel (V)

ν : Potansiyel tarama hızı (mVs^{-1})

m: Elektrottaki GNS/PANI kompozitinin kütlesi (g)



Şekil 3.23 GNS, saf PANI ve GNS/PANI kompozitinin KOH elektrolitindeki CV eğrileri

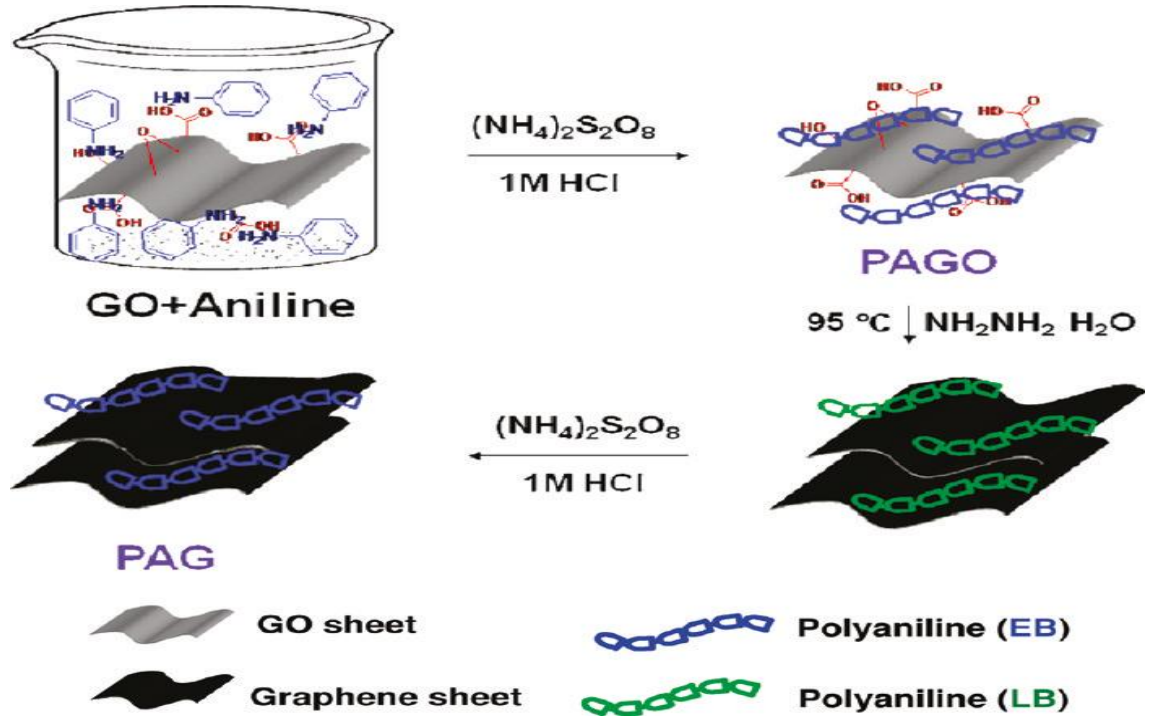
Şekil 3.23'te grafen nanotabakaları, saf polianilin ve GNS/PANI kompozitinin CV eğrileri gösterilmiştir. Grafen nanotabakalarının herhangi bir redoks piki olmaksızın dikdörtgene benzer şekilde bir CV şekline sahip olması, grafen nanotabakalarının esasen elektriksel çift tabaka kapasitansına sahip olduğunu göstermiştir. GNS/PANI kompozitinin CV eğrisinde bulunan bir çift redoks piki, redoks kapasitansı ile sonuçlanan polianilinin yarıiletken hali (leucoemeraldine formu) ve iletken hali (polaronik formu) arasındaki redoks geçişlerinden kaynaklanmaktadır. GNS/PANI nanokompozitinin akım yoğunluğu oldukça yüksek olduğu için spesifik kapasitansı da yüksektir. Grafenin kompozit yapısı içerisinde oluşturduğu iletken ağ ve bunun yanında iletken polimerin geniş yüzey alanı ve yüksek iletkenliğe sahip grafen tabakaları üzerinde homojen dispersiyonu, elektrolit iyonlarının difüzyon ve göç uzunluğunu kısaltarak hem çift tabaka hem de redoks mekanizması için elektrolitin elektrota etkin bir şekilde ulaşımını sağlar. Bu da iletken polimerin redoks aktivitesini geliştirerek, kompozit kapasitansının saf iletken polimer ya da grafeninkine göre daha yüksek olmasına neden olur. Grafen nanotabakaları, GNS/PANI nanokompoziti ve saf polianilinden elde edilen kapasitans değerleri çizelge 3.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4 Hazırlanan örneklerin kapasitans değerleri

Örnek	Spesifik Kapasitans (F/g)
GNS/PANI	1046
Grafen Nanotabakarı (GNS)	183
Saf PANI	115

Zhang vd. (2010), süperkapasitör uygulamaları için yüksek spesifik kapasitansın yanında yüksek döngü kararlılığına sahip Grafen/PANI nanokompozitinin sentezlenmesini amaçlamışlardır. Kompozit bileşenlerinin derişiminin kapasitans ve döngü kararlılığı üzerine etkisini incelemişlerdir. Sentezlenen kompozitler TEM, SEM, XRD, FTIR, XPS, TGA, 4 Nokta Elektriksel İletkenlik Ölçüm Cihazı, CV, galvanostatik şarj/deşarj ile analizlenmiştir.

Grafen/Polianilin nanofiber (PANI-F) kompozitinin hazırlanma yöntemi şekil 3.24'te gösterilmiştir. Öncelikle Hummer yöntemine göre grafen oksit hazırlanmıştır. Grafen oksit su içerisinde kararlı süspansiyonlar oluşturabilmesi nedeniyle, farklı derişimlerde anilin içeren HCl çözeltisiyle homojen bir karışım oluşturur. Şiddetli karıştırma esnasında, başlatıcı amonyum persülfatın (APS) hızlı bir şekilde eklenmesi ile polianilin-grafen oksit kompoziti oluşur. Bu çok hızlı karıştırma koşullarının kompozit yapısı içinde polianilin nanofiberlerini oluşturduğu düşünülmüştür. Kompozitlerin hidrazin ile muamele edilmesi ile grafen oksit indirgenerek grafen-polianilin kompozit yapısı elde edilir; ancak kompozit içerisindeki polianilin de indirgenme prosesi boyunca yüksek iletken yarı yükseltgenmiş emeraldin bazı (EB) halinden, indirgenmiş nötr leucoemeraldine bazı (LB) haline gelir. Bu nedenle yeniden iletken polianilin yapısının elde edilebilmesi için indirgenmiş kompozit amonyum persülfat içeren HCl çözeltisine eklenerek karıştırılır.



Şekil 3.24 Grafen Nanotabakaları/PANI kompoziti sentezinin şematik gösterimi

Çizelge 3.5’de saf bileşen ve farklı bileşimlerdeki kompozit yapılarının PAG10 ve PAG80 (sırasıyla anilin/grafen oksit 90:10 ve 20:80) iletkenlikleri ve 1. ve 5. döngülerindeki kapasitans değerleri verilmiştir. Kompozit yapıları grafenin yüksek iletkenliği nedeniyle saf polianiline göre çok daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Lifsi haldeki polianilin nanofiberler 420 F/g gibi yüksek bir spesifik kapasitansa sahiptirler; ancak periyodik işletim süresince spesifik kapasitans kayda değer bir azalma göstermiştir. 1. döngüde 420 F/g olan spesifik kapasitans, 5. döngüde 280 F/g a kadar düşmüştür. Şarj/deşarj prosesleri boyunca oluşan şişme ve büzölmeler, polianilin elektrotunun çatlamasına ya da kırılmasına yol açarak elektrokimyasal performansın düşmesine neden olur. En yüksek spesifik kapasitans değeri olan 480 F/g PAG80 ile elde edilmiştir. Ayrıca PAG80, saf polianiline göre daha iyi döngü kararlılığı sergilemiştir. Grafenin geniş yüzey alanı, mekanik sağlamlığı ve mükemmel iletkenliği, grafeni polianilin için oldukça iyi bir destek malzemesi yapmaktadır. Grafen tabakalarının iletken polimerler için adeta bir çatı rolü üstlenmesi şarj/deşarj döngüsü boyunca şişme ve büzölmeleri önleyerek kompozitin elektrokimyasal kararlılığını önemli ölçüde artırmıştır.

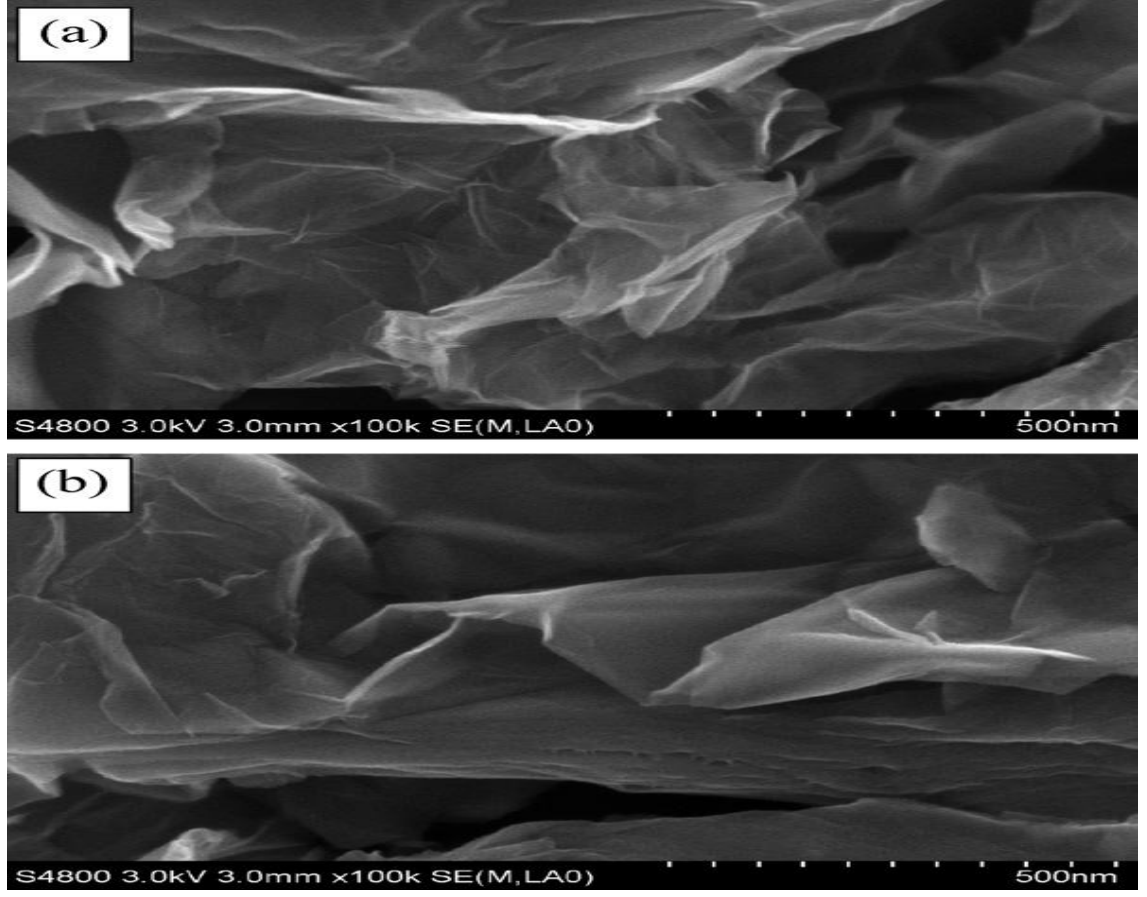
Çizelge 3.5 Kompozit ve saf bileşenlerin iletkenlik, 1. ve 5. döngülerindeki kapasitansları

Örnekler	İletkenlik	Kapasitans (1.döngü) F/g	Kapasitans (5.döngü) F/g
PANI-F	10.6	420	280
GO	0.2	0.8	0.8
PAG10	168.7	214	212
PAG80	143.0	480	410
Grafen	277.2	20	20

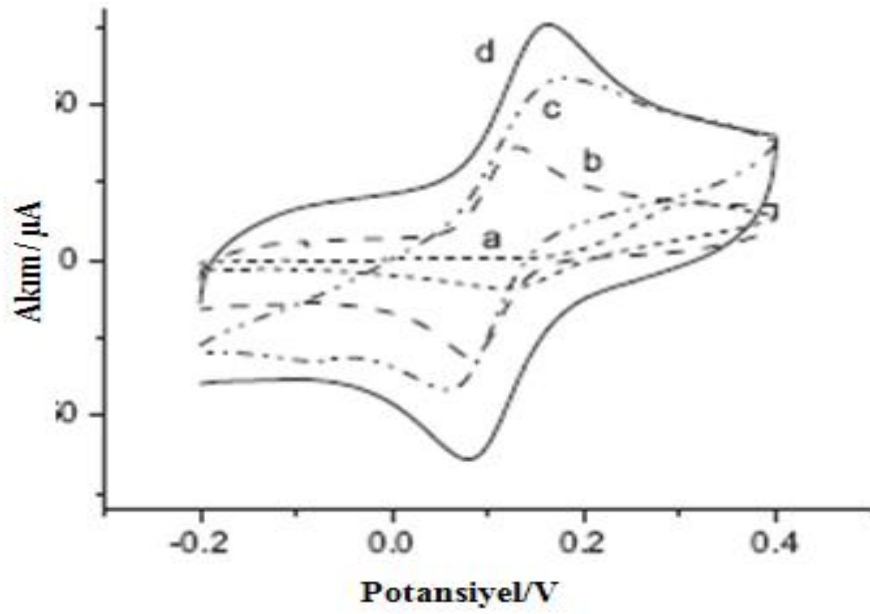
Fan vd. (2011), parasetamolün bozunma ürünü olan 4-aminofenolün (4-AP) hassas ve etkin bir şekilde belirlenebilmesi için grafen/polianilin kompoziti ile modifiye edilmiş camсы karbon elektrotuna (GCE) dayanan elektrokimyasal sensörün hazırlanmasını amaçlamışlardır. Kompozitin yapısı SEM, elektrokimyasal sensörün performansı CV ve diferansiyel puls voltametre (DPV) ile incelenmiştir.

Grafen/polianilin kompoziti, Zhang vd. (2010) un çalışmasında olduğu gibi grafen oksit ortamında anilinin polimerizasyonu ve grafen oksit/polianilin yapısının indirgenmesi ve sonrasında yeniden katkılanması ile sentezlenmiştir.

Şekil 3.25’de grafen ve grafen/PANI yapısının SEM görüntüleri gösterilmiştir. Grafen ve grafen/PANI yapısı tabakalı ve buruşuk bir yapıya sahiptir. Grafen/PANI örneğinde PANI nanofiberleri grafen tabkaları arasında ve tabaka yüzeylerinde dağılmış halde bulunmaktadır.

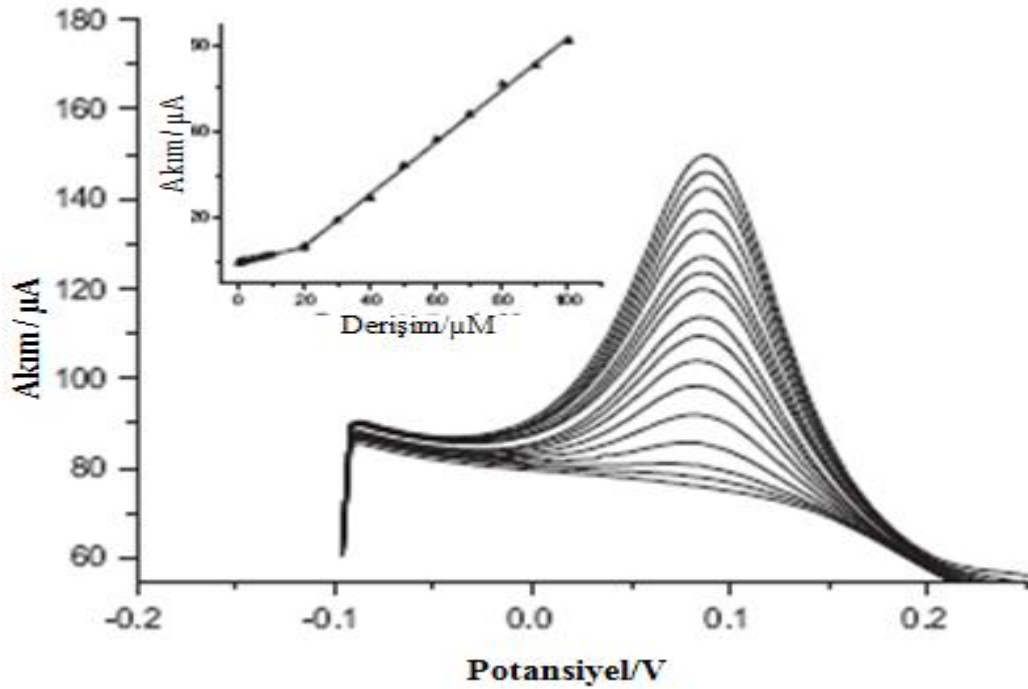


Şekil 3.25.a. Grafen, b. grafen/PANI nanokompozitinin SEM görüntüsü



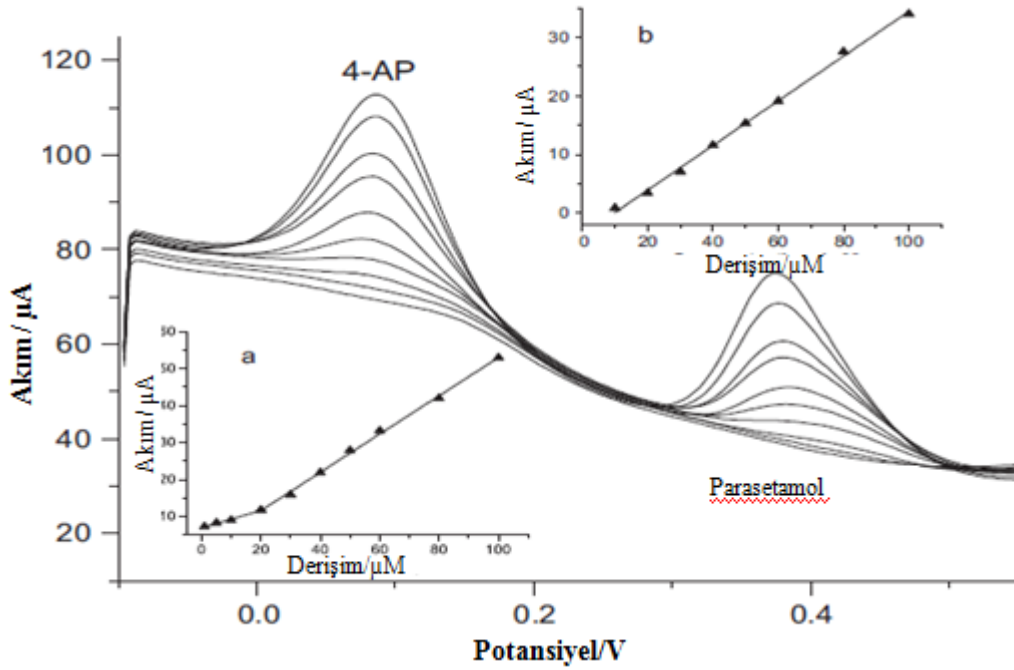
Şekil 3.26 1.0 mM 4-AP nin, a. çıplak GCE, b. Grafen/GCE, c. PANI/GCE, d. Grafen-PANI/GCE nin 0.1 M PBS (pH 7.0) da döngüsel voltamogramları

Döngüsel voltametri ile 0.1 M PBS (pH 7.0) daki 4-AP'ün elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Şekil 3.26'da 4-AP'ün çıplak GCE, Grafen/GCE, PANI/GCE, Grafen-PANI/GCE elektrotlarındaki döngüsel voltamogramları verilmiştir. Çıplak GCE (Şekil 3.26.a) üzerinde, 4-AP nin elektrokimyasal tepkimesi sonucu oluşmuş olan oldukça zayıf bir çift tersinir redoks piki elde edilmiştir. Grafen filminde bu redoks pik akımlarının kayda değer şekilde artması ve yükseltgenme potansiyelindeki azalma, grafenin iyi elektrokatalitik aktivitesinin göstergesidir (Şekil 3.26.b). PANI/GCE de redoks pik akımları daha da artmıştır. Grafen-PANI/GCE de 4-AP, sadece Grafen ve sadece PANI ile modifiye edilmiş elektrotlara göre nispeten daha gelişmiş voltametrik tepki göstermiştir. Bu sonuçlar 4-AP'nin elektrokimyasal reaktivitesinin Grafen-PANI kompozit filmi ile önemli ölçüde geliştirildiğini göstermiştir (Şekil 3.26.c). Grafen ve polianilin sinerjik etkisi ile beraber, Grafen-PANI homojen kompoziti 4-AP'ün elektrokimyasal tepkimesi için etkin bir mikroortam sağlamış olup voltametrik tepkiyi kayda değer şekilde artırmıştır (Şekil 3.26.d).



Şekil 3.27 0.2, 0.6, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 μM derişiminde 4-AP ün Grafen-PANI/GCE de diferansiyel puls voltamogramları

4-AP'ün voltametrik olarak belirlenmesi Grafen-PANI/GCE de diferansiyel puls voltametri kullanılarak 0.1 M PBS (pH 7.0) de gerçekleştirilmiştir. Farklı derişimlerdeki 4-AP'e ait diferansiyel puls voltamogramları Şekil 3.27'de gösterilmiştir. Pik akımları 0.2- 100 μM derişim aralığında, 4-AP derişiminin artışıyla lineer olarak artmıştır. 4-AP'ün kalibrasyon eğrisi iki lineer kısımdan oluşmaktadır: ilk lineer kısım 0.2 μM dan 20 μM a artış göstermektedir. İkinci lineer kısım ise 20 μM dan 100 μM a artmaktadır.



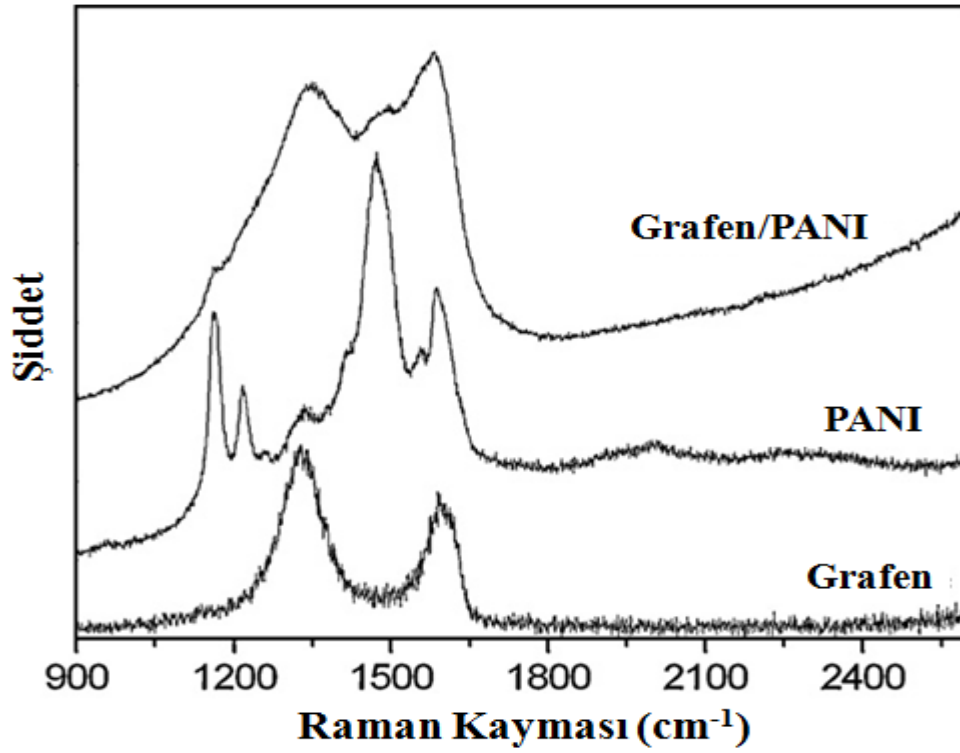
Şekil 3.28 Grafen-PANI/GCE de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 ve 100 μM derişiminde 4-Aminofenol ve parasetamolün DPVleri

4-AP parasetamolün bozunma ürünü olduğu için bir elektrokimyasal sensörün 4-AP'ü parasetamol varlığında belirlemesi önemli bir gereksinimdir. Farklı derişimlerdeki 4-AP ve parasetamolün eş anlı olarak belirlenmesi, Grafen-PANI/GCE elektrotu üzerinde 0.1 M PBS (pH 7.0) de gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.28). Hem 4-AP hem de parasetamol iyi tanımlanmış DPV dalgaları sergilemişlerdir. 4-AP ve parasetamolün pik ayrımları 0.311 V olup eş anlı belirleme için yeterli bir büyüklüktür. Bu nedenle 4-AP ve parasetamol birbirine girişim göstermemektedir.

Grafen-PANI/GCE elektrokimyasal sensörü uzun süren kararlılığa sahiptir. Elektrokimyasal sensör ilk hafta sonunda akım yanıtı belirli bir azalma göstermemiş, ikinci hafta sonunda ise ilk akım yanıtı % 95'ini korumuştur.

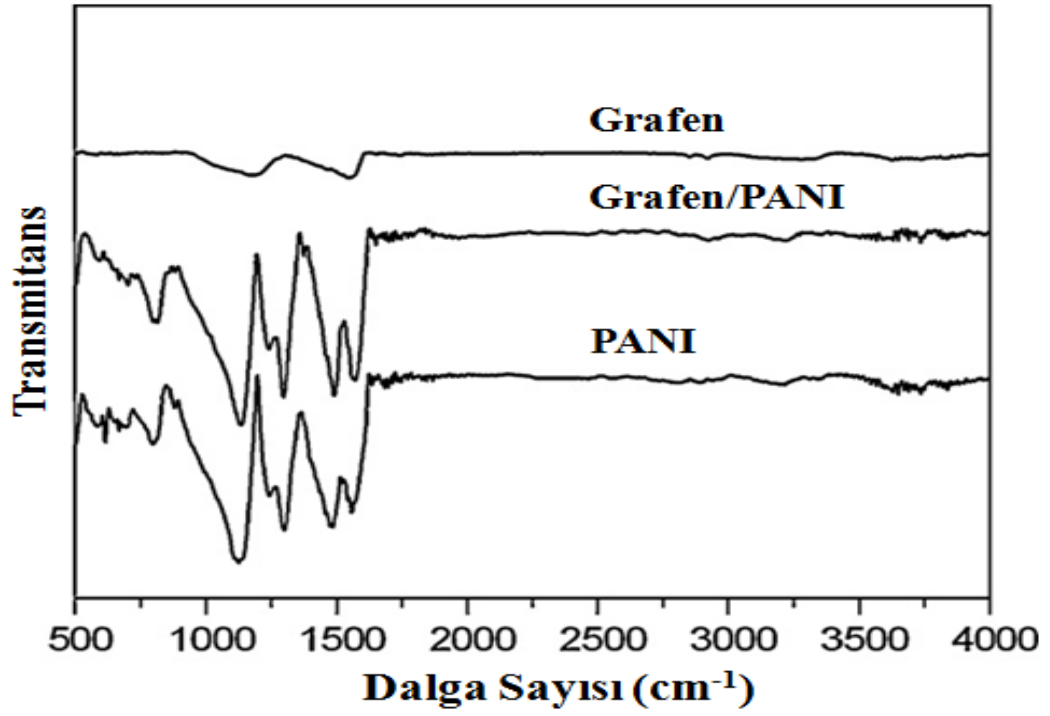
Wang vd. (2012), grafen/PANI hibrid yapısını Yan vd. (2011) çalışmasında olduğu gibi grafen dispersiyonu içerisinde anilin monomerinin yerinde polimerizasyonu ile hazırlamıştır. Hazırlanan nanokompozit boya duyarlı güneş hücreleri için zıt elektrot olarak uygulanmıştır. Grafen/PANI nanokompoziti SEM, TEM, XRD, Raman, FTIR ve CV ile karakterize edilmiştir.

Şekil 3.29'da saf PANI, grafen ve grafen/PANI kompozitinin Raman spektrumları verilmiştir. Saf PANI'nin spketrumu 1162 cm^{-1} 'de kinoid halkasının C-H eğilmesi, 1217 cm^{-1} 'de düzlemde halka bozunması, 1338 cm^{-1} 'de bipolaron yapısının C-N+ gerilmesi, 1468 cm^{-1} 'de C=N gerilme titreşimi ve 1590 cm^{-1} 'de benzonoid halkasının C-C titreşimi gibi karakteristik bandlara sahiptir. Grafen örneği 1322 cm^{-1} 'de D bandına ve 1593 cm^{-1} 'de G bandına sahiptir. Grafen/PANI kompozitinin Raman spektrumunda ise D ve G bandlarının yanında iki yeni band daha oluşmuştur. Bunlardan 1165 cm^{-1} piki kinoid halkasının C-H eğilmesini, 1503 cm^{-1} piki ise bipolaron yapısının N-H eğilmesine karşılık gelmektedir. Bu durum grafen yüzeyi üzerindeki PANI varlığına işaret etmektedir.



Şekil 3.29 Saf PANI, grafen ve grafen/PANI kompozitinin Raman spektrumu

Şekil 3.30 Saf PANI, grafen ve grafen/PANI kompozitinin FTIR spektrumunu göstermektedir. Grafenin FTIR spektrumunda 1191 ve 1558 cm⁻¹ pikleri sırasıyla C-O gerilme titreşimi ve C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Saf PANI'nin FTIR spektrumunda 1560, 1487, 1301 ve 1137 cm⁻¹ bandları sırasıyla quinoid halkasının C=C gerilmesi, benzenid halkasının C=C gerilmesi, benzenoid biriminin C-N gerilmesi ve quinoid biriminin C-N titreşimini ifade etmektedir. Grafen/PANI kompoziti, saf PANI ile aynı titreşimleri sergilediği için PANI başarıyla grafen yüzeyi üzerinde biriktirilmiştir.



Şekil 3.30 Saf PANI, grafen ve grafen/PANI kompozitinin FTIR spektrumu

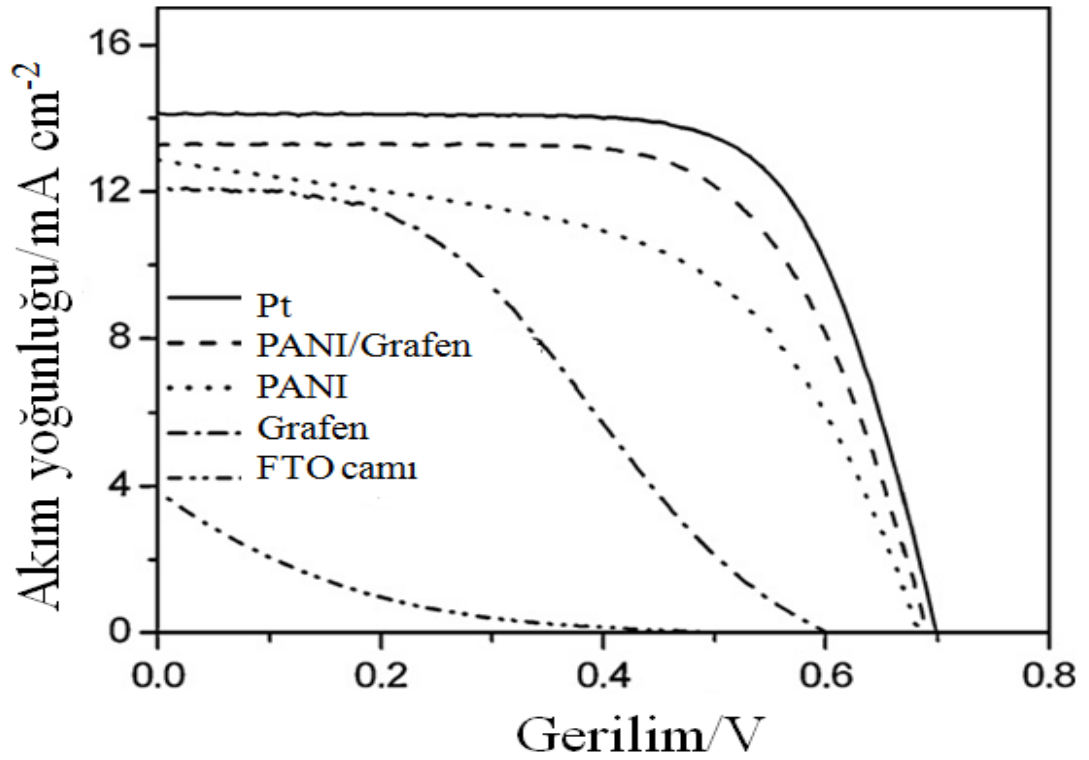
Bir boya duyarlı güneş hücresinin verimi aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanır.

$$FF = \frac{V_{max}I_{max}}{V_{oc}I_{sc}} \quad (3.1)$$

$$\eta = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{P_{in}} \times 100\% \quad (3.2)$$

Bu ifadelerde J_{sc} kısa devre akım yoğunluğu (mA cm^{-2}), V_{oc} açık devre gerilimi (V), P_{in} gelen ışığın gücü, J_{max} ve V_{max} akım ve gerilim değerleri, FF doluluk oranı, η ise verimdir.

Şekil 3.31 çıplak FTO cam, grafen, saf PANI, PANI/grafen ve Pt zıt elektrotlarını içeren boya duyarlı güneş hücrelerinin fotoakım-gerilim eğrilerini göstermektedir. Bu eğriler yolu ile elde edilen fotovoltajik parametreler çizelge 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.31 Farklı zıt elektrotların fotoakım yoğunluğu- gerilim eğrileri

Çizelge 3.6 Farklı zıt elektrotların boya duyarlı güneş hücreleri için fotovoltaiik parametreleri

Zıt Elektrot	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	FF	η (%)
FTO camı	0.495	3.87	0.1	0.19
Grafen	0.601	12.08	0.39	2.82
PANI	0.683	12.86	0.54	4.78
PANI/Grafen	0.685	13.28	0.67	6.09
Pt	0.695	14.20	0.70	6.88

Zıt elektrot olarak uygulanan PANI/Grafen nanokompoziti saf PANI ve grafen elektrotlarına göre daha yüksek verime sahipken Pt elektrotuna göre yakın bir performans sergilemiştir. Bu performans gelişiminin nedeni PANI/Grafen elektrotunun gelişmiş elektrokatalitik performansdır. Bu sonuçlar PANI/Grafen nanokompozitinin boya duyarlı güneş hücrelerinin zıt elektrotları konusunda Pt elektrotuna göre potansiyel bir alternatif olduğunu göstermektedir.

3.1 Kaynak Araştırmasının Değerlendirilmesi

Süperkapasitör uygulamaları için sentezlenen grafen/polianilin kompozitleri, grafenin yüksek iletkenliği ve geniş yüzey alanı ile polianilinin grafen tabakaları üzerinde homojen şekilde dispers olabilmesi nedeniyle saf polianiline ve grafene göre çok daha yüksek spesifik kapasitansa sahiptir. Ayrıca grafen/polianilin kompozitleri grafenin çok yüksek mekanik dayanımı sonucu polianilinin şarj-deşarj döngüsü boyunca şişme ve büzülme olaylarının önüne geçilmesi nedeniyle çok daha yüksek döngü kararlılığı sergilemişlerdir.

Elektrokimyasal sensör ve biyosensör olarak hazırlanan grafen/iletken polimer nanokompozitleri ise yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip grafenin yüksek iletkenliği ve geniş yüzey alanı gibi özellikleri nedeniyle elektrot ve enzimin elektroaktif kısmı arasında elektron kablosu rolü üstlenmesinden dolayı analit için yüksek hassasiyet ve yüksek seçiciliğe sahiptir. Bu nedenle bu kompozit yapısı temel alınarak hazırlanan elektrotlar, geniş bir derişim aralığında lineer yanıt, birden fazla analiti eş anlı olarak belirleyebilme, düşük belirlenme limiti, yüksek tekrarlanabilirlik ve uzun süren kararlılık gibi üstün özellikler gösterirler.

Boya duyarlı güneş hücrelerinin zıt elektrodu olarak uygulanan grafen/iletken polimer nanokompozitleri kompozit bileşenlerinin saf hallerinin temel alan elektrotlara göre daha yüksek verimli olup, yaygın olarak kullanılan Pt temelli zıt elektrotlara göre karşılaştırılabilir verim değerleri sergilemektedir. Bunun nedeni grafen/iletken polimer nanokompozitinin kompozitin saf bileşenlerine göre sahip olduğu yüksek elektrokatalitik aktivitedir.

Grafen/Ag nanotanecik kompozitlerini temel alan çalışmalar, gümüş nanotaneciklerinin grafen nanotabakaları için nanoaralayıcı ve iletken rolü oynayarak grafen tabakaları arasındaki uzaklığı arttırmanın yanı sıra, tabakalar arasındaki elektrik iletkenliğini geliştirdiğini göstermişlerdir. Grafen/Ag nanotanecik nanokompozitlerini temel alan antibakteriyel testler bu nanokompozitin oldukça yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum Grafen/AgNP nanokompozitinin dezenfeksiyon alanında yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

4. MATERİYAL VE YÖNTEM

4.1 Materyal

Tez kapsamında grafen sentezinde kullanılan grafit oksit (30 µm kalınlık, 500 µm ortalama boyut) Grafen Kimya Sanayi Şti.'den, hidrazin hidrat (50-60 % w/w) Sigma-Aldrich (Almanya), amonyak (28-30% w/w) Merck (Almanya) firmalarından satın alınmıştır. Gümüş nanotanecek sentezinde kullanılan gümüş nitrat (AgNO_3 , $\geq 99,5$ %) Sigma-Aldrich (Almanya) ve sodyum borhidrür (NaBH_4) Merck (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Sentezlenen grafen nanotabakaları ve gümüş nanotaneceklerinin stabilize edilmesi için kullanılan polivinilpirolidon (PVP, toz, ortalama Mw: 29000) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından satın alınmıştır. Polianilin sentezi için monomer olarak anilin ($\geq 99,5\%$), başlatıcı olarak amonyum per sülfat (APS) ($\geq 98\%$) ve katkılayıcı olarak kullanılan hidroklorik asit (HCl) (%37) Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından satın alınmıştır.

4.2 Yöntem

Deneysel çalışmalar, grafit oksitten grafen oksit eldesi, grafen oksitten grafen eldesi, grafen/gümüş nanotanecek nanokompozitinin sentezi, polianilin sentezi, grafen/polianilin sentezi ve grafen/gümüş nanotanecek/polianilin nanokompozitin sentezi ve karakterizasyonu olmak üzere altı aşamadan oluşmaktadır.

4.2.1 Grafit oksitten grafen oksit eldesi

Grafit oksit tabakaları ayırarak grafen oksit elde edilmesi için ultrasonik banyo (Elmasonic S 70 H, 150 W) kullanılmıştır. Bunun için 0,5 mg/mL (50 mL deiyonize su) derişimindeki grafit oksit karışımları hazırlanmış ve karışımın pH'ı amonyak çözeltisi eklenerek yaklaşık 2,5 ten 10 civarına çıkarılmıştır. Grafit oksit karışımı oda sıcaklığında bir saat süre ile ultrasonik dalgalarla etkileştirilmiştir. İşlem sonucu elde edilen karışımda, tabakalarına ayrılamayan çok az miktarda grafit oksitin

uzaklaştırılması amacıyla, karışım 3000 rpm hızda 30 dk süreyle santrifüjlenmiş ve çöken kısım ayrılmıştır (Li vd. 2008).

4.2.2 Grafen oksitten grafen sentezi

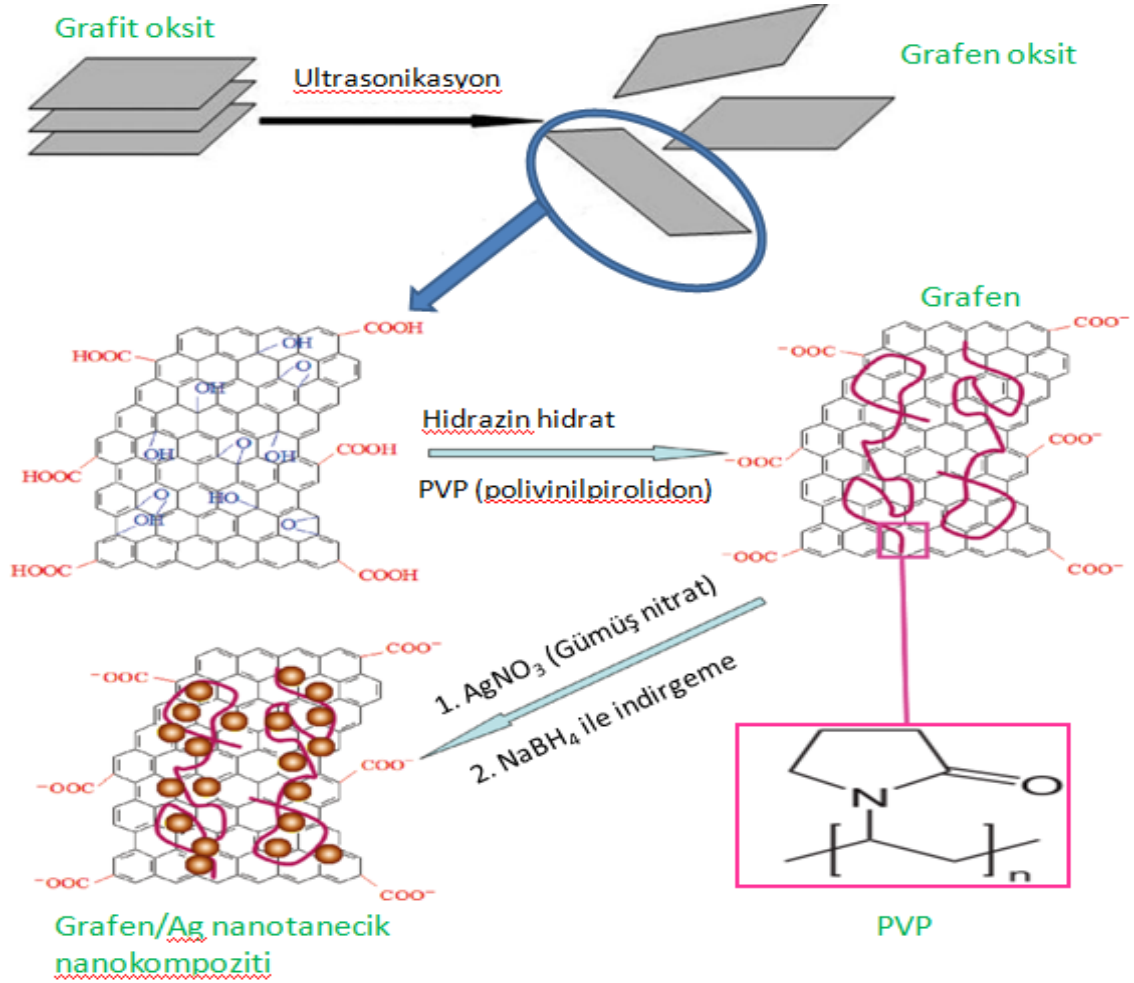
Yukarıda belirtildiği gibi hazırlanan 0,5 mg/mL derişimdeki grafen oksit karışımına, indirgeme sonrasında sentezlenen grafen nanotabakalarının yeniden bir araya gelerek aglomere olmasını engellemek amacıyla PVP (4 mg/mL) eklenir ve dispersiyon yaklaşık olarak 12 saat karıştırılmıştır. Grafen oksit dispersiyonuna farklı miktarlarda hidrazin hidrat (Hidrazin hidrat/Grafit Oksit: 0,7-2-3 w/w) eklenmiş ve karışım birkaç dakika süreyle şiddetli bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra grafen oksit dispersiyonunun yağ banyosu içerisinde, geri soğutucu altında 95 °C'de karıştırılmasıyla farklı sürelerde (1-6-24 saat) kimyasal indirgenme tepkimesi gerçekleştirilmiştir (Yoon vd. 2011, Su vd. 2011).

4.2.3 Grafen/Ag nanotanecik nanokompozitinin sentezi

Grafen/Ag Nanotanecik Nanokompoziti, grafen tabakaları üzerinde AgNO₃'ün kimyasal olarak indirgenmesi yoluyla sentezlenmiştir. Kompozitin sentezlenmesinde iki farklı yöntem uygulanmıştır. Bunlar ardışık ve eşanlı indirgeme yöntemleridir.

Ardışık İndirgeme Yöntemi: Bu yöntemde gümüş nitrat/grafit oksit kütleli oranı, grafen oksite eklenen gümüş nitrat sulu çözeltisinin derişimi ve indirgeyici olarak kullanılan sodyum borhidrür derişiminin grafen/gümüş nanotanecik nanokompoziti üzerine etkileri incelenmiştir. Ardışık indirgenme yönteminde grafen dispersiyonuna farklı derişimlerdeki (10-40 mM) ve farklı miktarlardaki AgNO₃ sulu çözeltileri (AgNO₃/grafit oksit 1:1, 1:2, 1:4, 1:8 w/w) damlatılarak eklenmiştir. Karışım bir saat süreyle AgNO₃'ın grafen tabakalarına dağılması amacıyla karıştırılmıştır. Elde edilen bu karışımda AgNO₃'ü kimyasal olarak indirgemek amacıyla farklı derişimlerde NaBH₄ (5, 25, 75, 150, 200 mM) yavaş yavaş damlatılarak ya da hızla enjekte edilerek eklenmiştir. Tepkime 1 saat süreyle karıştırma altında oda sıcaklığında gerçekleştirilir. Elde edilen

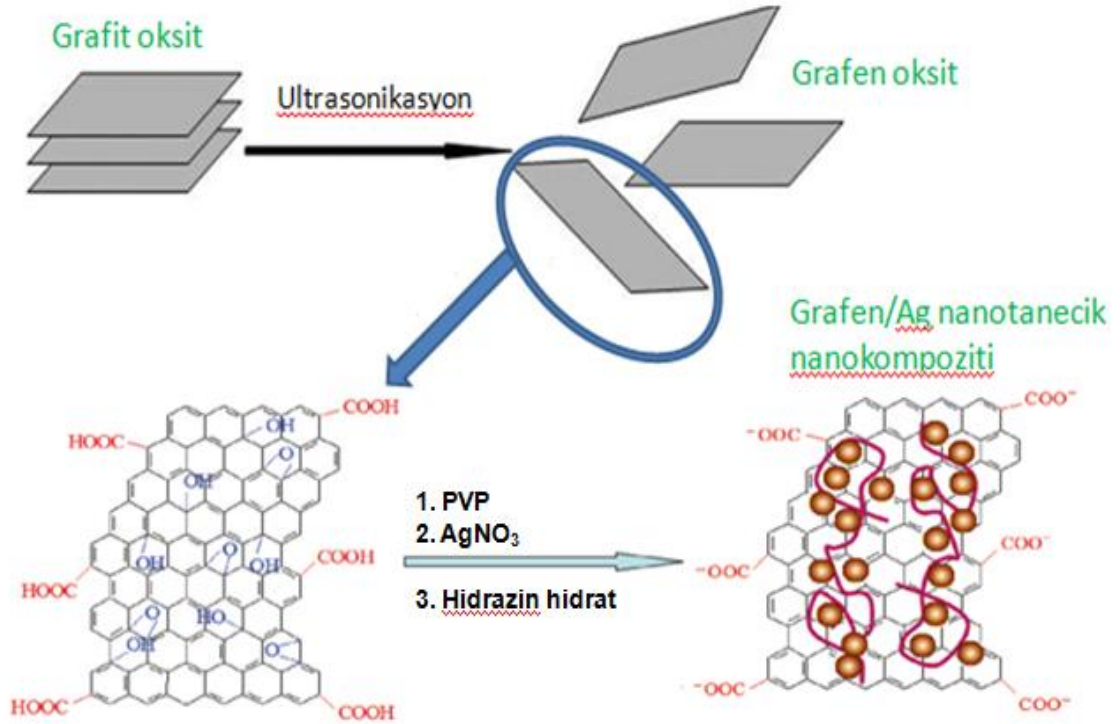
karışım 3000 rpm’de 30 dk süreyle santrifüjlenmiştir, süpernatant, vakumda filtre membranı (47 mm çapında, 0,22 µm gözenek çaplı) ile filtrelenmiştir, hazırlanan filtrat defalarca deiyonize su ile yıkanır ve 50 °C’de vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutulmuştur. Şekil 4.1’de ardışık indirgeme yöntemi ile grafen/gümüş nanotanecek nanokompoziti hazırlanışının şematik gösterimi verilmiştir (Su vd. 2011).



Şekil 4.1 Ardışık indirgeme yönteminin şematik olarak gösterimi

Eşanlı İndirgeme Yöntemi: Bu yöntemde nanokompozit sentezi üzerine grafen oksite eklenen gümüş nitrat sulu çözeltisi derişimi ve indirgeyici olarak kullanılan hidrazin hidrat derişiminin etkileri incelenmiştir. Eşanlı indirgenme yönteminde, grafen oksit dispersiyonuna farklı derişimlerdeki AgNO₃ sulu çözeltileri (5-40 mM) damlatılarak eklenmiştir. Karışım bir saat süreyle AgNO₃'ün grafen oksit tabakalarına dağılması

amacıyla karıştırılmıştır. Elde edilen bu karışımda grafen oksit ve AgNO_3 'ü indirgemek amacıyla karışıma 95°C 'de farklı derişimlerde hidrazin hidrat (0,1 M-14 M) eklenmiştir. Eklenen hidrazin hidrat miktarı, yalnız grafen oksiti indirgemek için kullanılan hidrazin hidratın iki katıdır. İndirgeyici eklenmesinin ardından tepkimenin karıştırma altında 24 saat süreyle devam etmesi sağlanır. Elde edilen karışım 3000 rpm'de 30 dk süreyle santrifüjlenmiştir, Süpernatant, vakumda filtre membranı (47 mm çapında, $0,22\ \mu\text{m}$ gözenek çaplı) filtrelenmiş ve hazırlanan filtrat, defalarca deiyonize su ile yıkanarak ve 50°C de vakum etüvünde 24 saat süreyle kurutulmuştur. Şekil 14.2'de eşanlı indirgeme yöntemi ile grafen/gümüş nanotanecek nanokompoziti hazırlanışının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.2 Eşanlı indirgeme yönteminin şematik olarak gösterimi

4.2.4 Polianilin sentezi

Polianilin sentezi için anilin, 1 M HCl sulu çözeltisine (20 mL) eklenerek 0.3 M derişimde monomer çözeltisi hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında şiddetli karıştırma sırasında 0.075 M derişimde amonyum persülfat içeren 1 M HCl sulu çözeltisi (20 mL) hızla monomer çözeltisine eklenmiştir. Karışım oda sıcaklığında bir gece süreyle karıştırılır. Polimerizasyon tepkimesi sonucu elde edilen ürün 100 mL su ile seyreltilir. Çöken polimer filtreleme yoluyla toplanmış, su, etanol ve hekzan ile yıkandıktan sonra 60 °C’de vakumda kurutulmuştur. Bu yöntem uygulanarak belirtilen koşullarda sentezlenen polimerin verimi hesaplanmıştır (Zhang vd. 2010).

4.2.5 Grafen/polianilin nanokompozitinin sentezi

Yukarıda belirtildiği gibi hazırlanan grafen örnekleri su içerisinde ultrasonikasyon yardımı ile yeniden dispers edilir. Elde edilen grafen disperisyonu içerisine anilin monomeri ve HCl eklenerek, 0,3 M anilin ve 1 M HCl derişimde grafen/anilin sulu çözeltisi (20 mL) hazırlanır. Hazırlanan karışım 1 saat süreyle ultrasonik etki altında tutulur. Oda sıcaklığında şiddetli karıştırma sırasında 0.075 M derişimde amonyum persülfat içeren 1 M HCl sulu çözeltisi (20 mL) hızla grafen/anilin çözeltisine eklenir. Karışım oda sıcaklığında bir gece karıştırılır. Polimerizasyon tepkimesi sonucu elde edilen ürün 100 mL su ile seyreltilir. Hazırlanan grafen/polianilin nanokompoziti filtreleme yoluyla toplanır, su, etanol ve hekzan ile yıkanır ve 60 °C’de vakumda kurutulur. Grafen/polianilin nanokompoziti sentezinde kompozitteki grafen ürününün yapısı üzerine etkisi incelenmiştir (Zhang vd. 2010).

4.2.6 Grafen/Ag Nanotanecik/Polianilin Nanokompozitinin Sentezi

Yukarıda ifade edilen şekilde hazırlanan grafen/Ag nanotanecik nanokompoziti su içerisinde ultrasonikasyon yardımı ile yeniden dispers edilir. Elde edilen grafen/Ag nanotanecik disperisyonu içerisine anilin monomeri ve HCl eklenerek, 0,3 M anilin ve 1 M HCl derişimde grafen/anilin sulu çözeltisi (20 mL) hazırlanır. Hazırlanan karışım 1 saat süreyle ultrasonik etki altında tutulur. Oda sıcaklığında şiddetli karıştırma sırasında

0.075 M derişimde amonyum persülfat içeren 1 M HCl sulu çözeltisi (20 mL) hızla grafen/Ag/anilin çözeltisine eklenir. Karışım oda sıcaklığında bir gece süreyle karıştırılır. Polimerizasyon tepkimesi sonucu elde edilen ürün 100 mL su ile seyreltilir. Hazırlanan grafen/Ag nanotanecik/polianilin nanokompoziti filtreleme yoluyla toplanır, su, etanol ve hekzan ile yıkanır ve 60 °C’de vakumda kurutulur. Grafen/Ag nanotanecik/polianilin nanokompoziti sentezinde, grafen/Ag nanotanecik miktarının nanokompozit yapısı üzerine etkisi incelenmiştir.

4.3 Karakterizasyon

Grafen, grafen/gümüş nanokompozit yapıları aşağıda belirtilen analiz yöntemleri uygulanarak karakterize edilmiştir.

4.3.1 Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Grafen oksit, grafen ve grafen/gümüş nanokompoziti, polianilin, grafen/polianilin nanokompoziti ve grafen/gümüş nanotanecik/polianilin nanokompozitinin infrared spektrumları SHIMADZU FTIR-8400 S sistemi ile elde edilmiştir. Toz halindeki örnekler potasyum bromür (KBr) kullanılarak tablet haline getirilmiş ve analizler 400-4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

4.3.2 UV-görünür bölge spektrofotometre analizi

Grafen oksit, grafen, grafen/gümüş nanokompoziti, polianilin, grafen/polianilin nanokompoziti ve grafen/gümüş nanotanecik/polianilin nanokompozit örneklerinin UV-görünür bölge spektrumları için SHIMADZU UV 1601 spektrofotometresi kullanılmıştır. Örneklerin UV-görünür bölge spektrumları 200-700 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir. Analiz için tepkime sonunda elde edilen çözeltiler deiyonize su ile seyreltilmiştir.

4.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX analizi

Grafen, grafen/gümüş nanokompoziti, polianilin, grafen/polianilin nanokompoziti ve grafen/gümüş nanotanecik/polianilin nanokompozit örneklerinin morfolojik özellikleri FEI QUANTA 400F Field Emission SEM yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Örnekler, toz halinde kurutulmuş olan kompozitin, ultrasonikasyonla deiyonize su içerisinde dispers edilmesi ve sonrasında dispersiyondan analizde kullanılacak olan karbon bant üzerine damlatılmasıyla hazırlanmıştır.

4.3.4 Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi

Grafen, grafen/gümüş nanokompoziti, polianilin, grafen/polianilin nanokompoziti ve grafen/gümüş nanotanecik/polianilin nanokompozit örneklerinin TEM ölçümleri, 80 kV hızlandırıcı voltaj altında çalışan FEI marka Tecnai G² Spirit Biotwin model Yüksek Kontrastlı Geçirimli Elektron Mikroskobu (CTEM) ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler, toz halinde olan kompozitin ultrasonikasyonla deiyonize su içerisinde dispers edilmesi ve sonrasında dispersiyondan karbon kaplı bakır gride damlatılması yoluyla hazırlanmıştır.

4.3.5 Raman spektroskopisi analizi

Grafen oksit ve grafen örneklerinin Raman Spektroskopisi analizleri Thermoscientific DXR Raman mikroskobu cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

4.3.6 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi

Grafen oksit ve grafen örneklerinin atomik kuvvet mikroskobu analizleri Vecoo MultiMode V marka sistemde vurma yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışma, grafit oksitten grafen oksit eldesi, grafen oksitten grafen eldesi, grafen/gümüş nanotanecek nanokompozitinin sentezi, polianilin sentezi, grafen/polianilin sentezi ve grafen/gümüş nanotanecek/polianilin nanokompozitinin sentezi ve karakterizasyonu olmak üzere altı aşamadan oluşmaktadır.

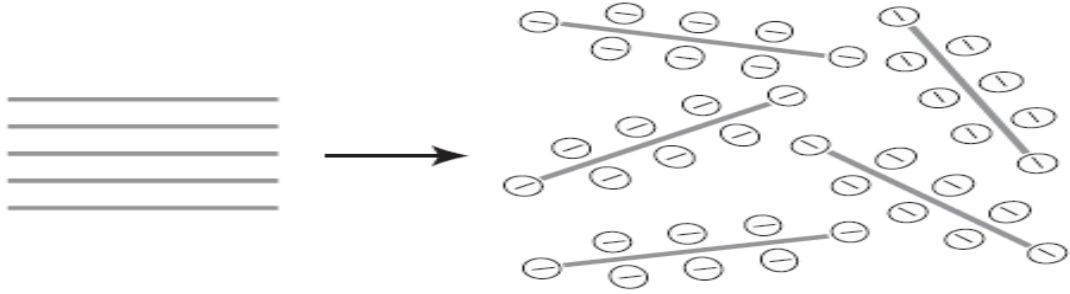
5.1 Grafit Oksitten Grafen Oksit Eldesi

Grafit oksit, tabakalarına ayrılarak grafen oksit elde edilmesi için bir saat süreyle, oda sıcaklığında ultrasonik banyoda ses ötesi dalgalarla etkileştirilmiştir. Örnek içinde tabakalarına ayrılmayan grafit oksitin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla karışım 30 dk süreyle 3000 rpm hızda santrifüjlenmiş ve grafen oksit örneklerinin tamamen çöktüğü gözlenmiştir. Bu durum grafit oksitin tabakalarına ayrılamadığının göstergesidir.

Grafit oksiti tabakalarına ayırabilmek için 0,2 mg/mL olan grafit oksit derişimini 0,05-0,1 mg/mL değerlerine düşürülmesi, grafit oksitin su içerisindeki derişiminin azar azar ekleyerek artırma, ultrasonik banyoda tutulma süresinin 1 saatten 2-12 saate çıkarılması, ultrasonik banyo sıcaklığının oda sıcaklığından 40-70 °C sıcaklıklara çıkarılması, grafit oksit dispersiyon ortamı olan deiyonize su yerine farklı organik çözücülerin (dimetil formamid (DMF), N-metil-2-pirolidon (NMP) ve etanol) kullanılması, ultrasonik banyo içerisinde farklı hacimlerde beher, balon ve cam tüpler içerisinde tutulmaları yanında farklı derinliklerde daldırılmaları ve dispersiyon için ultrasonik banyo yerine ultrasonik problu sonikatör kullanımı gibi farklı yöntemlere başvurulmuştur. Belirtilen yöntemlerin grafit oksit tabakalarının ayrılarak grafen oksit elde edilmesi üzerine olumlu bir etkisi gözlenmemiştir.

Bilindiği gibi tabakalarına ayrılmış grafit oksit (ya da grafen oksit (GO)) iyi dispers olmuş sulu kolloidler oluşturur. Grafen oksit tabakaları, su içerisinde dispers olduklarında, sahip oldukları karboksilik asit ve fenolik hidroksil gruplarının iyonizasyonu sonucunda yüksek negatif yükle yüklenirler. Bu durum kararlı grafen

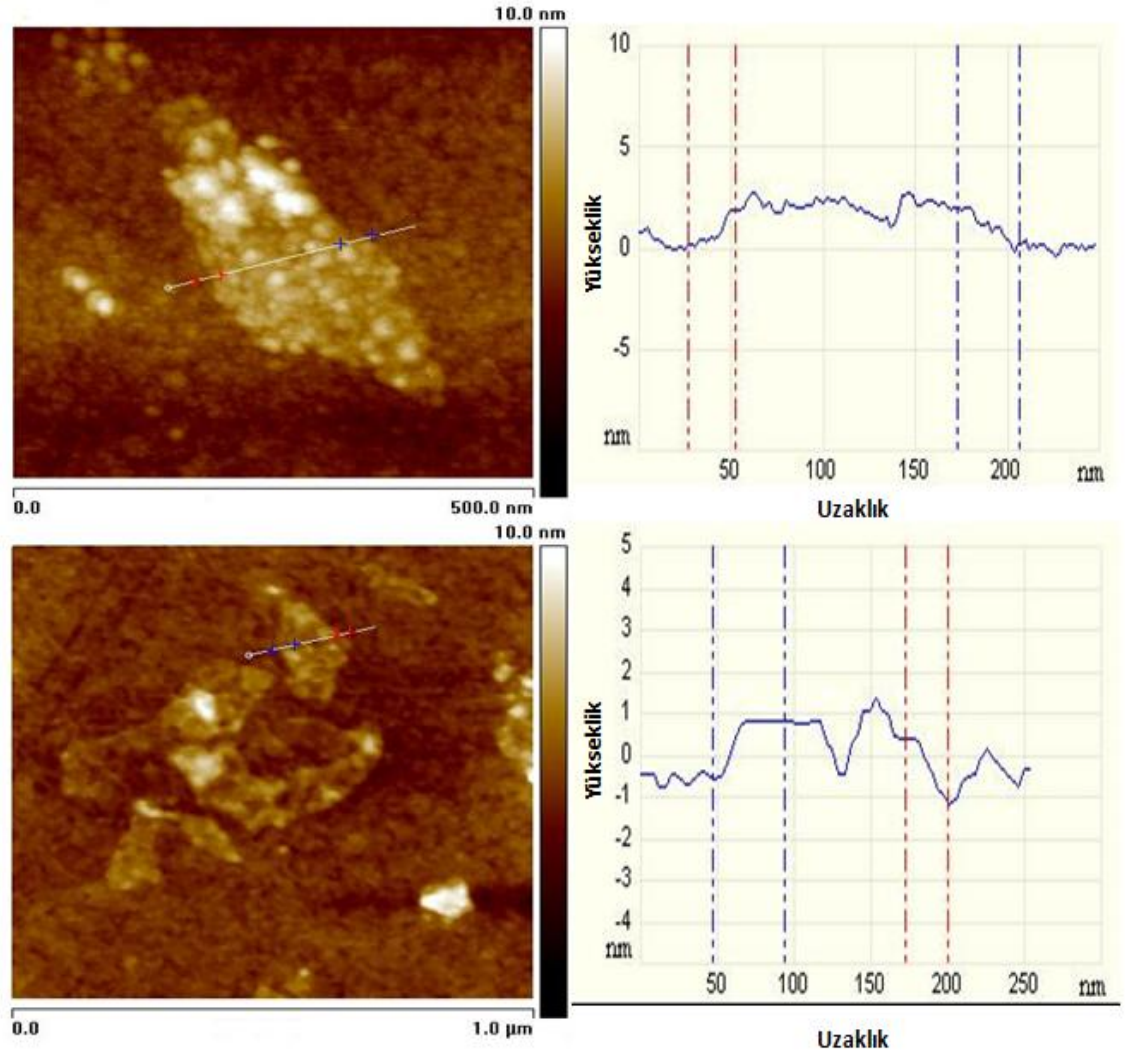
oksit kolloidlerinin oluşumunun, Şekil 5.1’de gösterildiği gibi, grafen oksitin hidrofilikliğinden daha çok elektrostatik itme kuvvetlerinden kaynaklandığını göstermiştir (Li vd. 2008).



Şekil 5.1 Ultrasonik etki sonucu tabakalarına ayrılan grafen oksitin elektrostatik itme sonucunda stabilize oluşunun şematik gösterimi (Li vd. 2008)

Bu durum göz önüne alındığında ultrasonik etkileşim sırasında grafen oksit karışımının pH’ının grafen oksit tabakalarının ayrılması üzerinde etkin olabileceği öngörülmüştür. Bu nedenle grafen oksit karışımının pH’ı amonyak çözeltisi eklenerek yaklaşık 2,5 ten 10 civarına çıkarılmıştır. 0,2 mg/mL derişimindeki grafen oksit kullanılarak hazırlanmış olan bu bazık karışım oda sıcaklığında bir saat süreyle ultrasonik etkileşimde tutulmuştur. Elde edilen kahverengi renkteki dispersiyon 3000 rpm hızda 30 dk santrifüjlenmiş, işlem sonunda örneğin hemen hemen hiç çökmediği saptanmıştır. Santrifüj hızının 18000 rpm’e çıkarılmasında bile, grafen oksit tabakalarının önemli ölçüde çöktürülemediği gözlenmiştir. Bu durum kalan süspansiyonun mikron boyutundan küçük tek tabakalı ve birkaç tabakalı grafenden oluştuğunun göstergesidir (Novoselov 2011).

Şekil 5.2’de grafen oksitin ultrasonikasyonu ile hazırlanan grafen oksitin AFM görüntüleri ve bu görüntülerden elde edilen yükseklik profilleri verilmiştir. Hazırlanan grafen oksit örneklerinin kalınlıkları 1,4-2,1 nm arasındadır. Bu durum grafen oksitin bir ya da birkaç tabakaya kadar tabakalarına ayrılabilirdiği ve buna bağlı olarak ultrasonikasyon yolu ile grafen oksitin etkin bir şekilde hazırlanabildiğinin göstergesidir.



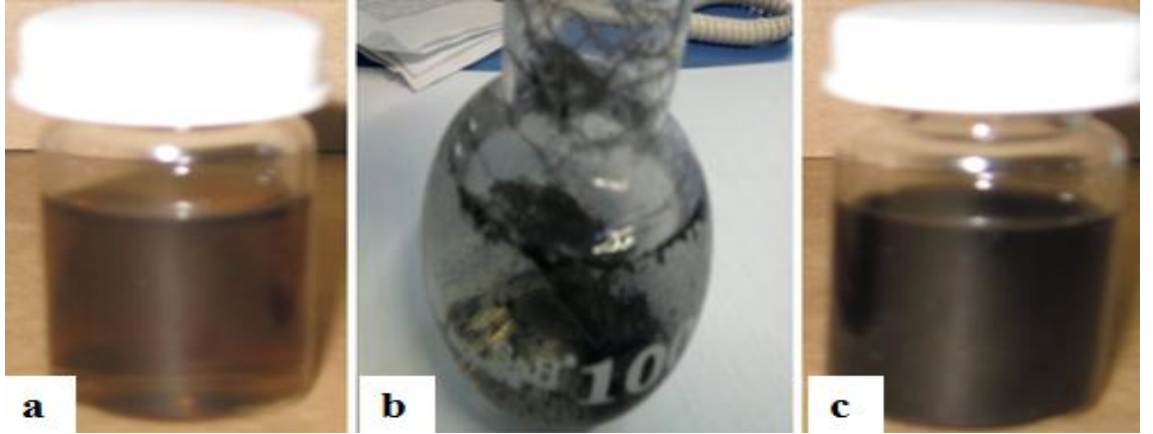
Şekil 5.2 Grafen oksitin AFM görüntüleri ve yükseklik profilleri

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, ultrasonik etkileşim işleminin bazık ortamda yapılmasına karar verilmiştir. Bu işlemin ardında grafen sentezi için en uygun grafit oksit derişiminin belirlenmesi için farklı derişimlerde (0,2-1 mg/mL) grafen oksit dispersiyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan dispersiyonlar arasında en uzun süre kararlılığını koruyan, derişim 0,5 mg/mL, olduğu için grafen oksit dispersiyonu grafen sentezinde için en uygun derişim olarak bu değer seçilmiştir.

5.2 Grafen Oksitten Grafen Sentezi

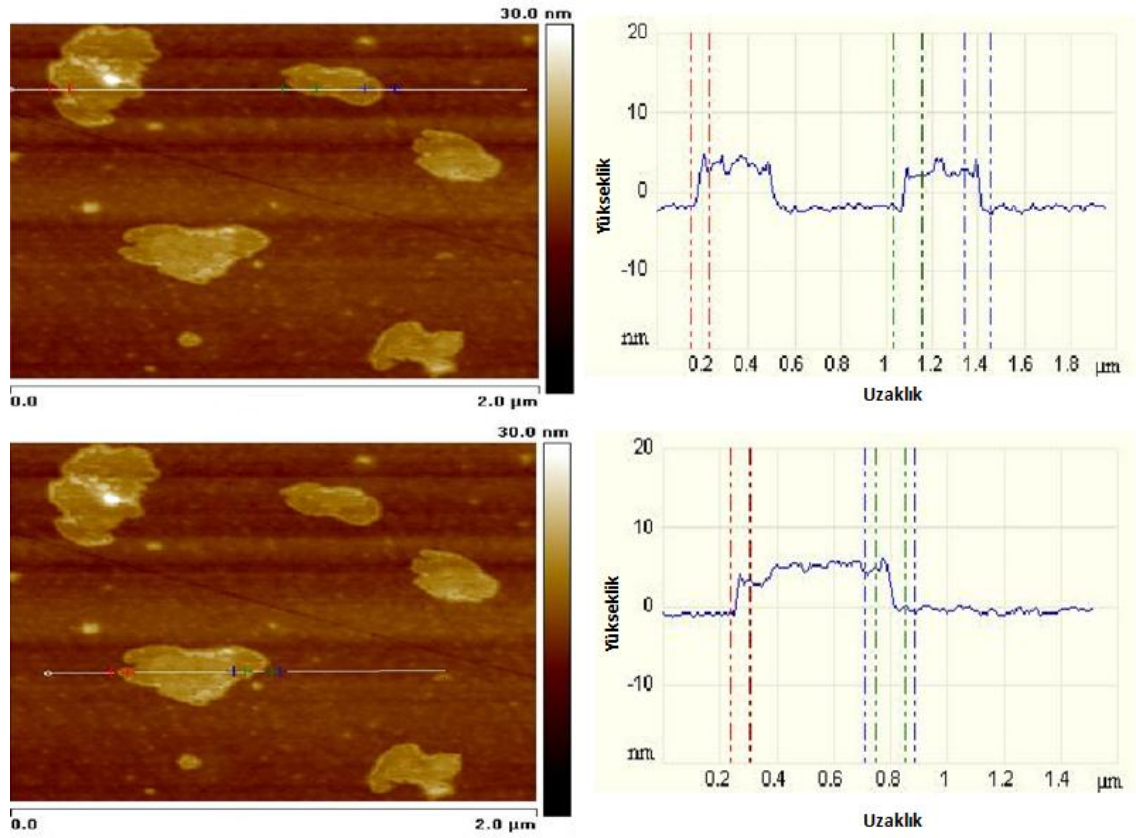
Grafen oksitten grafen sentezi için kimyasal indirgeme yöntemi uygulanmıştır. Grafen oksitin kimyasal olarak indirgenmesi için hidrazin hidrat kullanılmıştır. Grafen oksitin indirgenmesine tepkime süresinin etkisi (1-24 h) ve indirgemedede kullanılan hidrazin hidrat miktarının etkisi (hidrazin hidrat /grafit oksit (0,7 – 3 w/w)) incelenmiştir.

Grafen oksitin hidrazin hidratla 95 °C’de indirgenme tepkimesi sürecinde, kahverengi olan rengi siyaha dönüşmektedir (Şekil 5.3.a,c). Bu durum grafen oksitteki fonksiyonel grupların önemli ölçüde uzaklaştırıldığı ve grafenin elde edildiğinin göstergelerinden birisidir. İndirgenme tepkimesi süresince tabakaların yüzeyindeki polar fonksiyonel grupların uzaklaşması grafen nanotabakalarının hidrofobikliğinin artışına neden olur. Bu nedenle tersinmez aglomeratlar (yığılmalar) ya da tabakalar arası van der Waals etkileşimleri yoluyla yeniden grafit yapısı oluşur (Şekil 5.3.b). İndirgeme tepkimesi öncesi grafen oksit nanotabakaları PVP ile modifiye edilebilirse, grafen tabakaları su ortamında dispers halde elde edilebilir (Şekil 5.3.c). Hazırlanan bu dispersiyon aylarca kararlılığını koruyabilmektedir.



Şekil 5.3.a. Grafen oksit sulu dispersiyonu, b. PVP kullanılmadan hidrazin hidratla indirgenmiş grafen yapısı, c. PVP ile modifiye edilmiş grafen sulu dispersiyonu

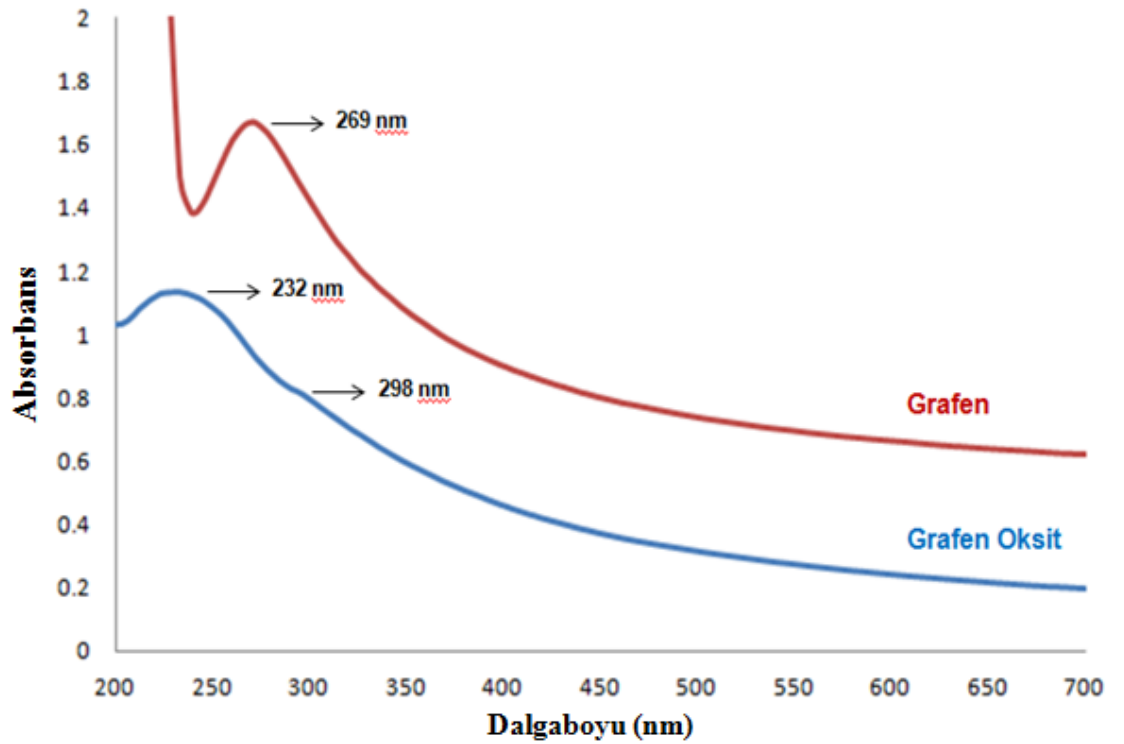
Şekil 5.4’de grafenin AFM görüntüleri ve bu görüntülerden elde edilen yükseklik profilleri verilmiştir. Bu sonuçlara göre grafen tabakalarının kalınlıkları 3.5-5 nm arasındadır. Grafen oksit ile karşılaştırıldığında grafen tabakalarının kalınlıklarının kayda değer ölçüde arttığı gözlenmiştir. Bunun iki temel nedeni olduğu düşünülmektedir. Bunlardan birincisi grafen tabakalarının stabilizör olarak kullanılan PVP zincirleri ile etkileşimi tabaka kalınlıklarının artmasına neden olmaktadır (Yoon ve In, 2011). Bunun yanında grafen oksitin indirgenmesi sonucu elde edilen karışımın filtrelenmesi, yıkanması ve kurutulması sırasında grafen tabakaları kısmi olarak agglomere olabilmektedir.



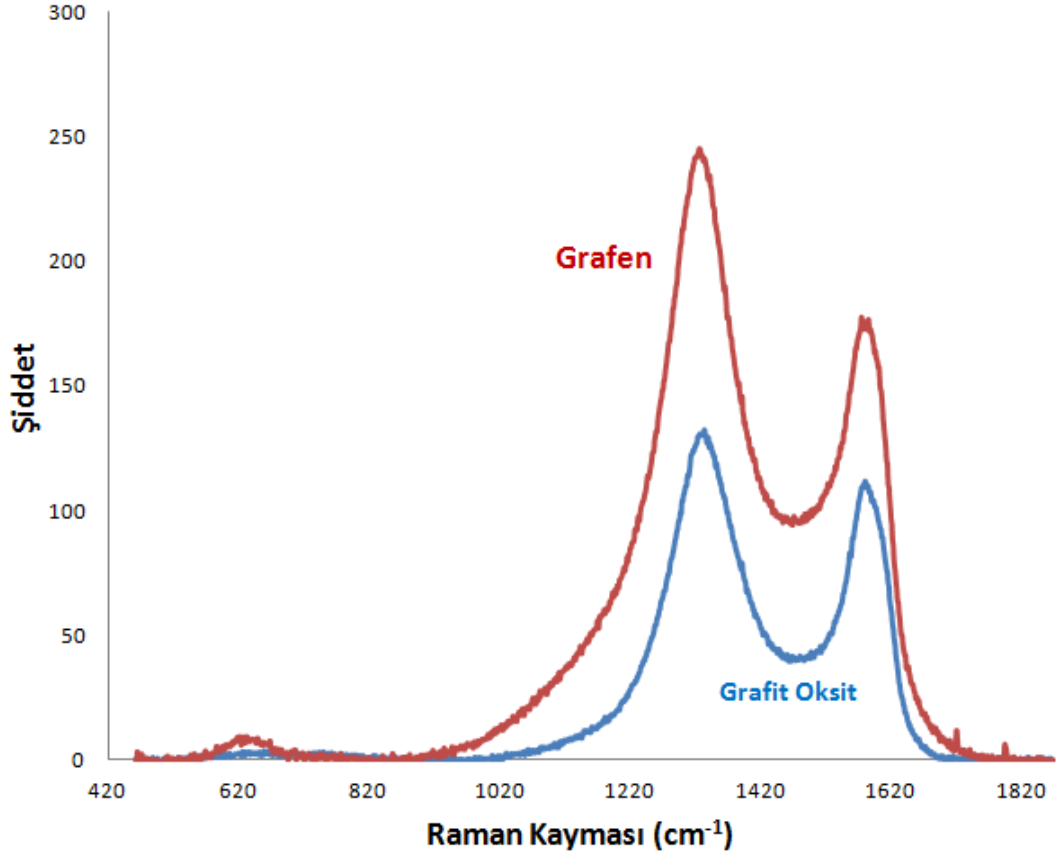
Şekil 5.4 Grafenin AFM görüntüleri ve yükseklik profilleri

Şekil 5.5’de grafen oksit ve hidrazin hidrat ile kimyasal olarak indirgenen grafen oksitin UV-görünür bölge spektrumları görülmektedir. Grafen oksitin UV-görünür bölge spektrumunda iki pik gözlenmiştir. Bunlardan 232 nm maksimumunda bulunan pik aromatik C-C bağlarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Omuz şeklinde bulunan 298 nm’deki pik ise C=O bağlarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle oluşmuştur.

Hidrazin hidrat ile indirgenme sonucunda oksijen içeren fonksiyonel gruplar uzaklaştırılmış ve grafen tabakalarının elektronik bağlanımı (conjugation) restore edilmiştir. Bu nedenle grafen oksitin 232 nm'deki karakteristik absorpsiyon piki 269 nm'ye kaymıştır (redshift) ve 298 nm'deki absorpsiyon piki kaybolmuştur. Bunun yanında spektral bölgenin tümünde grafen oksitin indirgenmesi sonucu absorbens değerleri artış göstermiştir. Elde edilen bulgular süreli yayınlardaki sonuçlarla uyumludur (Xu vd. 2011).



Şekil 5.5 Grafen oksit ve grafenin UV-görünür bölge spektrumu

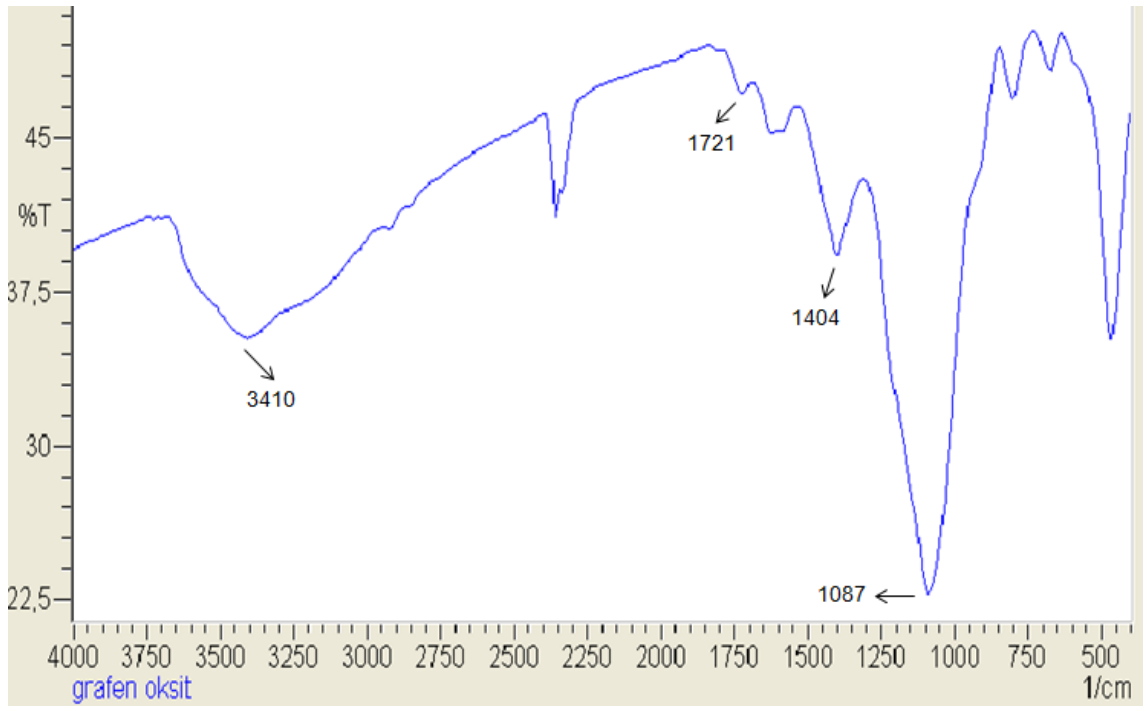


Şekil 5.6 Grafit oksit ve grafiinin (Hidrazin hidrat/Grafit oksit (0,7 w/w uygulanılarak indirgenmiş grafiin oksit) Raman spektrumları

Şekil 5.6'da grafit oksit ve grafiinin Raman spektrumları görölmektedir. Grafit oksitin Raman spektrumunda 1585 cm^{-1} Raman kayması civarında bulunan pik G bandı olarak adlandırılır ve E_{2g} modunun birinci dereceden saçılımına karşılık gelir. G bandının yanında 1330 cm^{-1} Raman kayması civarında ortaya çıkan pike D bandı adı verilir. Bu pikin oluşum nedeni grafiin nanotabakaları üzerindeki yaygın oksidasyonun sonucunda düzlemdeki sp^2 bölgelerinin boyutlarındaki azalmadır. İndirgenmiş grafiin oksitin Raman spektrumu da hem D hem de G bantları içerir; ancak D/G şiddet oranı (I_D/I_G) grafiin oksitinkine göre artış göstermiştir. Grafit oksitin Raman spektrumunda I_D/I_G 1,184 iken indirgenme tepkimesi sonucunda grafiin örneğinde 1,386'a yükselmiştir. I_D/I_G genellikle düzensiz (disordered) karbon yapıları için bir ölçüdür ve sp^3/sp^2 karbon oranı olarak ifade edilir. I_D/I_G 'deki bu artış grafitik malzemelerin kristalliklerinin bozunması anlamına gelmekte ve sp^2 bölgelerinin ortalama boyutlarında daha ileri bir azalmayı göstermektedir. Bu durum indirgenme öncesi grafit oksittekine göre tepkime süreyile daha fazla sayıda ve daha küçük boyutlarda grafitik bölgelerin oluşumu ile ifade

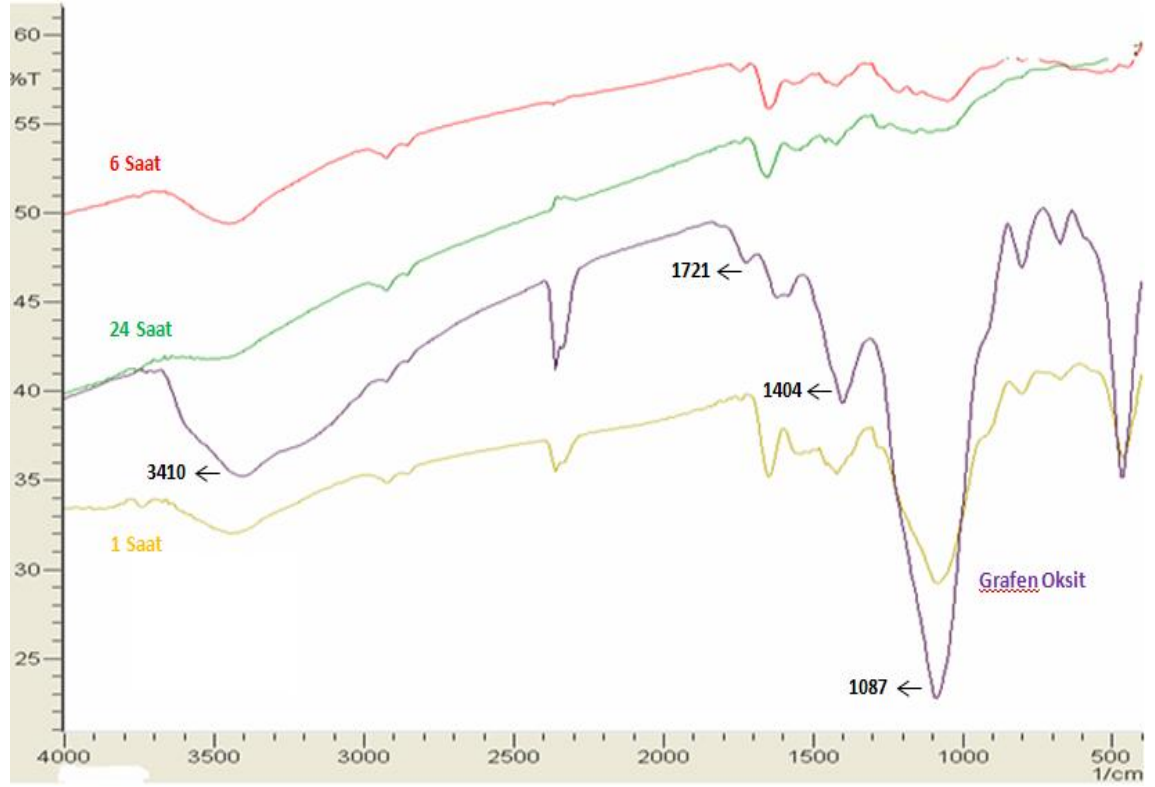
edilir. Bu sonuç grafen oksit yapısındaki oksijenli grupların önemli ölçüde giderilerek grafenin başarıyla hazırlandığının bir başka göstergesidir. Süreli yayınlarda da benzer sonuçlara rastlanmaktadır (Stankovich vd. 2007, Pei vd. 2012).

Şekil 5.7’de grafen oksitin FTIR spektrumu verilmiştir. Grafen oksitin FTIR spektrumunda, 3410 cm^{-1} deki yayvan pik O-H gerilme titreşimlerini, 1721 cm^{-1} deki pik, karboksil C=O gerilme titreşimini, 1404 cm^{-1} piki O-H deformasyon titreşimi ve 1087 cm^{-1} piki C-O gerilme titreşimini göstermektedir.



Şekil 5.7 Grafen oksitin FTIR spektrumu

Grafen oksitin kimyasal olarak indirgenmesine, indirgeyici olarak kullanılan hidrazin hidratın, grafit oksite göre kütleli olarak oranı ve tepkime süresinin etkileri incelenmiştir. Tepkime süresince oksijenli fonksiyonel grupların uzaklaşması nedeniyle grafen oksite ait karakteristik piklerin tamamen ortadan kalkması ya da kayda değer şekilde zayıflaması beklenmektedir.

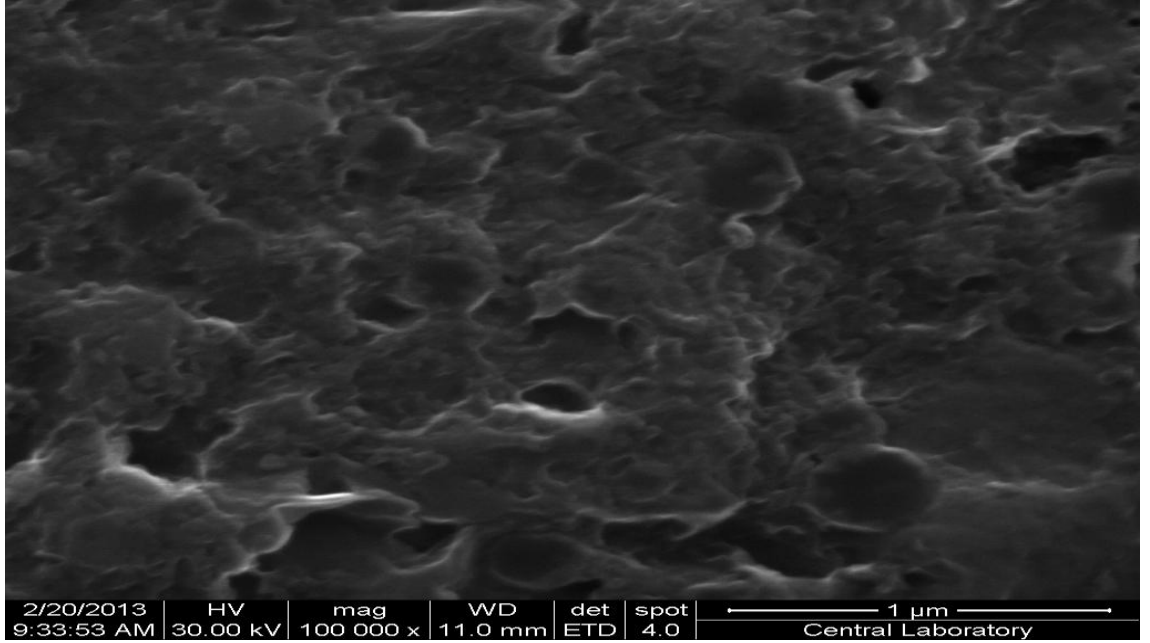


Şekil 5.8 Grafen oksit ve farklı sürelerde (1, 6 ve 24 saat) hidrazin hidrat (HH/GO = 0.7) ile indirgenmiş grafen oksitin FTIR spektrumları

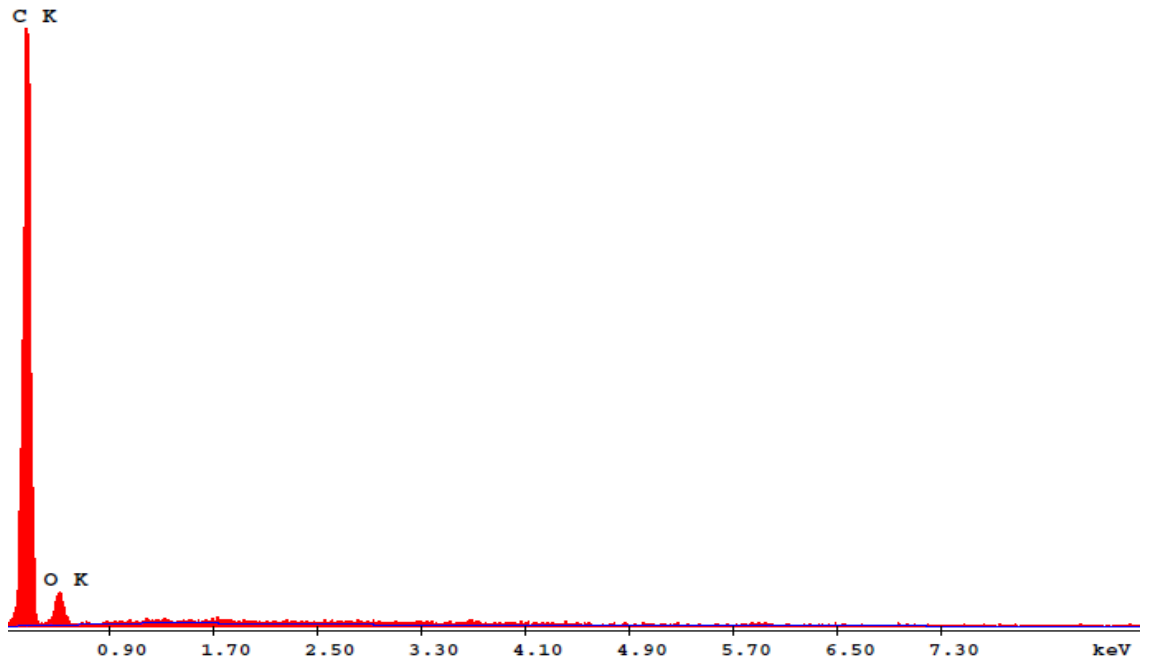
Grafen oksitin kimyasal olarak indirgenmesinde tepkime süresinin incelemesinde, hidrazin hidrat/grafen oksit kütleli oranı sabit tutulmuş ve tepkime süresi 1, 6 ve 24 saat olarak uygulanmıştır. Şekil 5.8’de farklı sürelerde hidrazin hidrat/grafen oksit = 0.7 (w/w) olan 1,6 ve 24 saat süreyle indirgenmiş örneklerin FTIR spektrumları görülmektedir. Tepkime süresi 24 saate uzatıldığında grafen oksite ait olan spesifik piklerin 1 ve 6 saat süreyle indirgenen örneklerle göre daha belirgin şekilde zayıfladığı gözlenmiştir. Bu nedenle sonraki deneyler için indirgenme süresi olarak 24 saat belirlenmiştir.

elektrik iletkenliği üzerinde ciddi değişimler olmadığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra hidrazin oldukça toksik bir kimyasaldır ve kullanımı en aza indirgenmelidir. Tüm bu nedenlerden dolayı grafen oksitin hidrazin hidratla kimyasal olarak indirgenmesinde hidrazin hidrat/grafen oksit kütleli oranı 0,7 alınmış ve indirgenme tepkimesinin süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. Süreli yayınlarda benzer sonuçlara rastlanmaktadır (Li vd. 2008).

Şekil 5.10'da grafenin SEM görüntüsü ve EDS spektrumu verilmiştir. SEM görüntüsünden grafen nanotabakalarının eğri büğrü ve kıvrımlı kenar kısımları açık bir şekilde görölmektedir. EDS grafiği ise SEM görüntüsü verilen yapının, grafenin kimyasal yapısında olması gerektiği gibi C ve O atomlarından oluştuğunu göstermektedir.



(a)

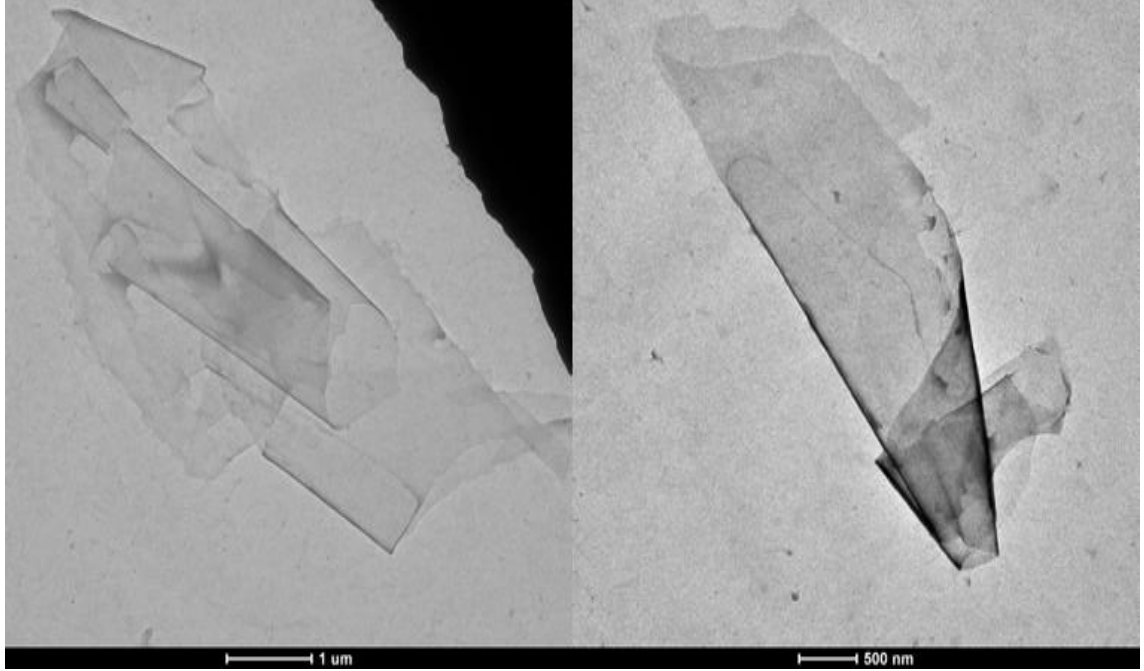


(b)

Şekil 5.10 Grafen örneğinin: a. SEM görüntüsü, b. EDS spektrumu

Şekil 5.11’de grafenin TEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülere göre grafen tabakaları kıvrılmış bir yapıya sahiptir. AFM sonuçlarının da gösterdiği gibi hazırlanan

grafenin, grafen oksitle karşılaştırıldığında daha tabakalı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 5.11 Grafen örneğinin TEM görüntüleri

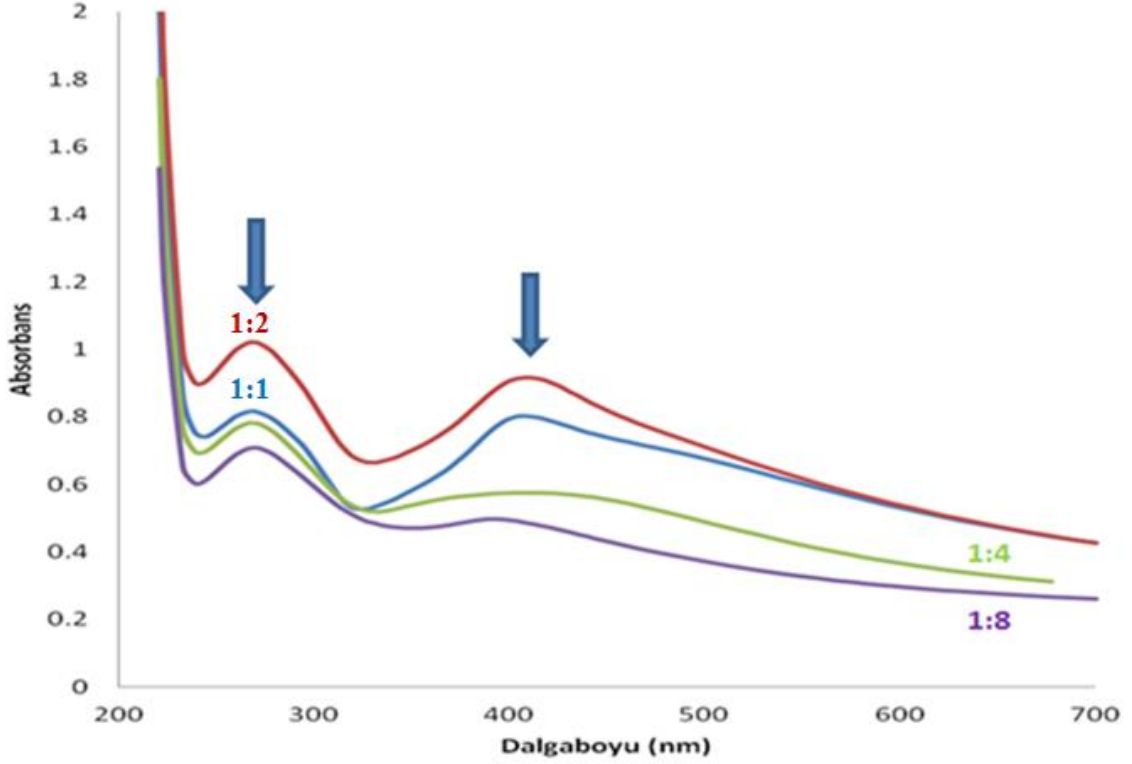
5.3 Grafen/Ag Nanotanecik Nanokompozitinin Sentezi

Grafen/Ag nanokompozitinin sentezi, ardışık ve eşanlı indirgeme olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.3.1 Ardışık indirgeme yöntemi

Ardışık indirgeme yönteminde, 4.2.3’de belirtilen koşullarda sentezlenmiş olan grafen dispersiyonu ortamında, gümüş nanotaneciklerin öncül tuzu olan gümüş nitrat, sodyum borhidrürün eklenmesi ile gümüş nanotanecikleri halinde grafen nanotabakalarının üzerinde indirgenir. Bu yöntemle grafen/gümüş nanokompozitinin sentezlenmesinde öncelikli olarak, grafen dispersiyonuna eklenen gümüş nitratin, grafen sentezinde kullanılan grafit oksite göre kütlece oranının etkisi incelenmiştir. Buna göre farklı

AgNO₃/GO (1- 0,125) oranlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin ilk aşamasında, grafen dispersiyonuna eklenen gümüş nitrat sulu çözeltisinin derişimi (40 mM), indirgeyici olarak kullanılan sodyum borhidrür derişimi (150 mM) ve AgNO₃'e göre molce oranı (4) sabit tutulmuştur.

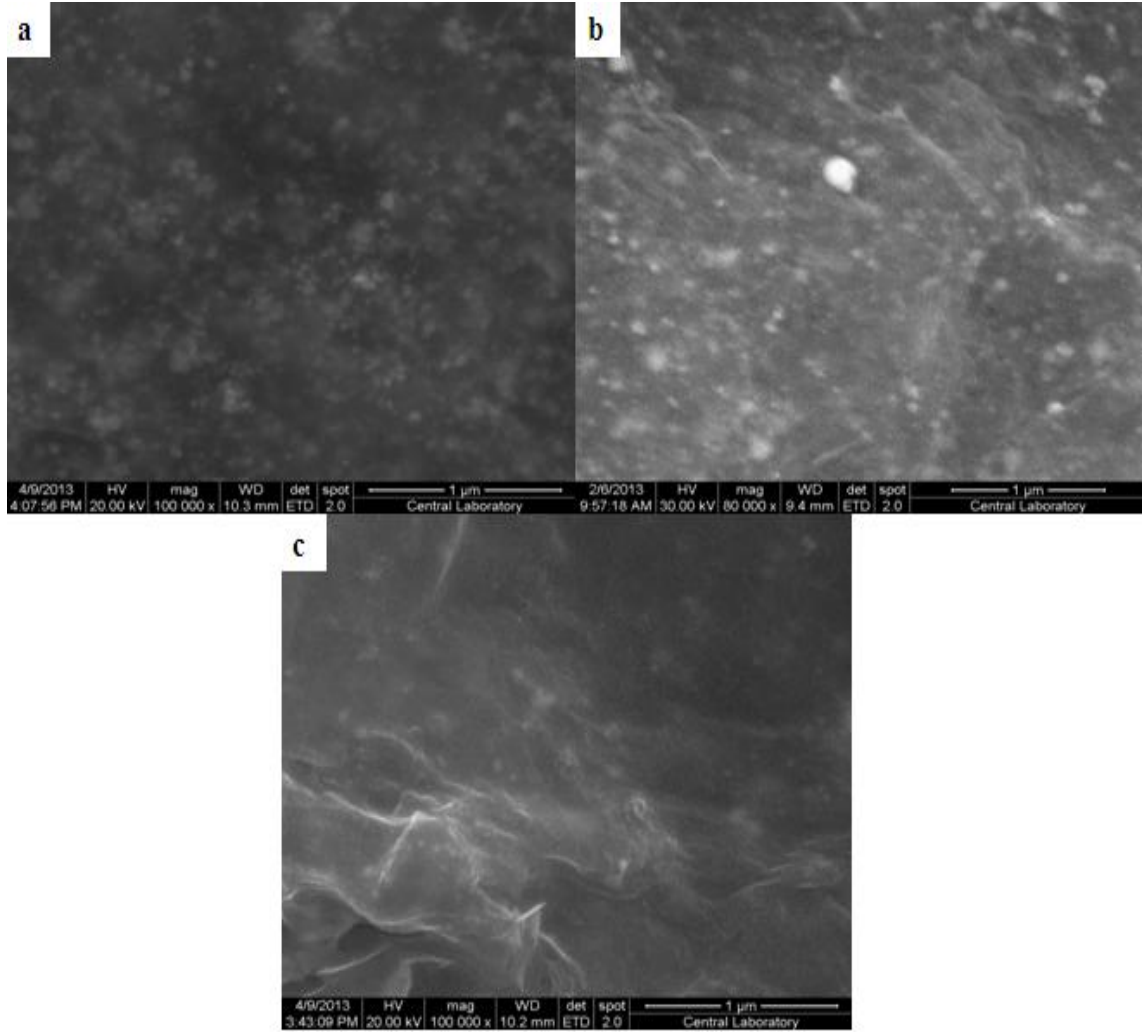


Şekil 5.12 AgNO₃/GO 1:1, 1:2, 1:4 ve 1:8 ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları

Yapılan deneysel çalışmaların ardından elde edilen UV-görünür bölge spektrumları şekil 5.12'de verilmiştir. Grafen/gümüş nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumlarında 269 nm'de görülen pik yukarıda belirtildiği gibi grafen nanotabakalarının karakteristik absorpsiyon pikidir. Bunun yanında AgNO₃/GO 1:1, 1:2 ve 1:4 örneklerinde 406 nm'de yeni bir pik ortaya çıkmıştır. Bu pik gümüş nanotaneçiklerinin “surface plasmon resonans” (SPR) absorpsiyon bandından kaynaklanmaktadır ve ortamda gümüş nanotaneçiklerinin oluştuğunun göstergesidir. AgNO₃/GO 1:8 oranında tekrarlanarak yapılan deneylerde, UV-görünür bölge spektrumunda gümüş piki oldukça zayıftır. Gümüş pikinin zayıflığı, bu koşullarda

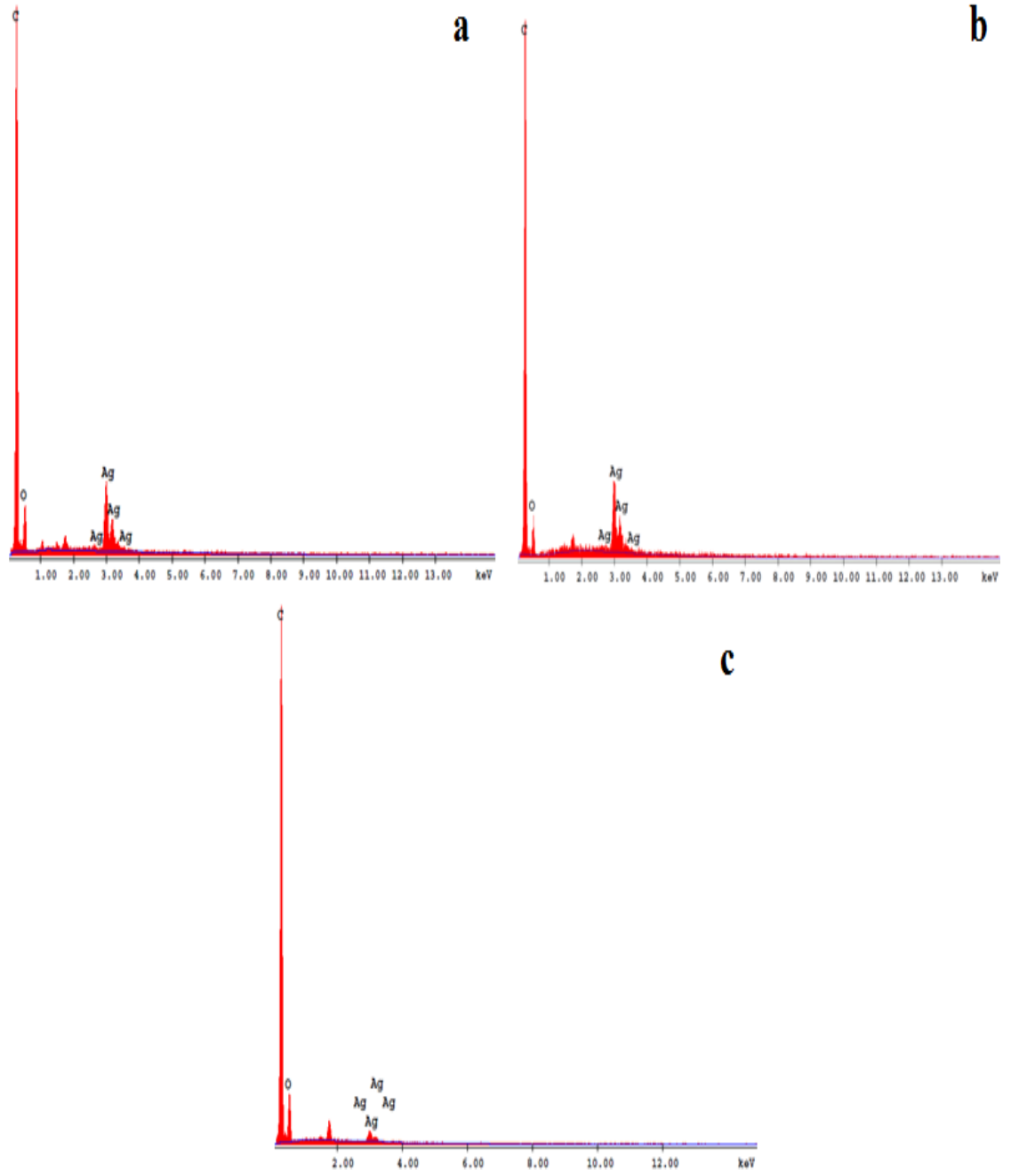
gümüş nanotaneciklerinin çok düşük derişimlerde sentezlendiğı ve SPR pikinin de zayıfladığının göstergesidir.

Şekil 5.13’de AgNO_3/GO 1:1, 1:2 ve 1:4 ile sentezlenen grafen/gümüş nanokompozitlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden kıvrımlı ve dalgalı halde görülen grafen tabakalarının yüzeylerinde gümüş nanotaneciklerinin biriktirilebildiğı görülmektedir. Gümüş nitrat miktarı düşük tutulduğunda (1:4) (Şekil 5.14.c) grafen tabakaları üzerinde az miktarda gümüş nanotaneciğı görülmektedir. Gümüş nitrat oranı 1:2’e yükseltildiğinde (Şekil 5.14.b) pek çok gümüş nanotaneciğinin birbirlerinden ayrı ve grafen tabakaları üzerinde rastgele bir şekilde dağılmış olarak bulunduğu gözlenmiştir. Gümüş nitrat miktarı daha fazla artırıldığında ise (1:1) nanotanecik boyutlarının belirgin şekilde arttığı ve taneciklerin aglomere olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.14.a). Bu nedenle gümüş nitrat miktarının daha yüksek oranlarda kullanımına gerek duyulmamış ve bundan sonraki çalışmalarda gümüş nanotanecik sentezinde AgNO_3/GO 1:2 en iyi koşul olarak belirlenmiştir. Literatürde benzer şekilde gümüş nitratin yüksek miktarlarda kullanımının aglomerasyonlara neden olduğu düşük miktarlarda kullanılmasının ise hazırlanan nanotanecik miktarının çok az olmasına yol açtığı gözlemlenmiştir (Yuan vd. 2012).



Şekil 5.13.a. AgNO_3/GO 1:1, b. 1:2, c. 1:4 ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin SEM görüntüleri

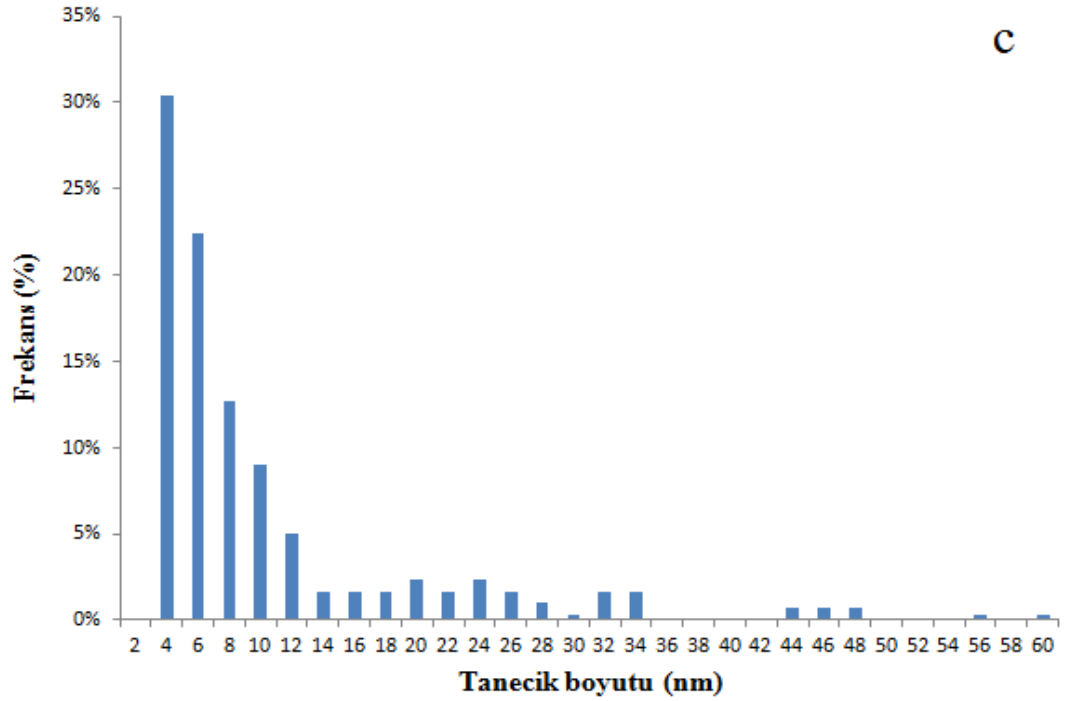
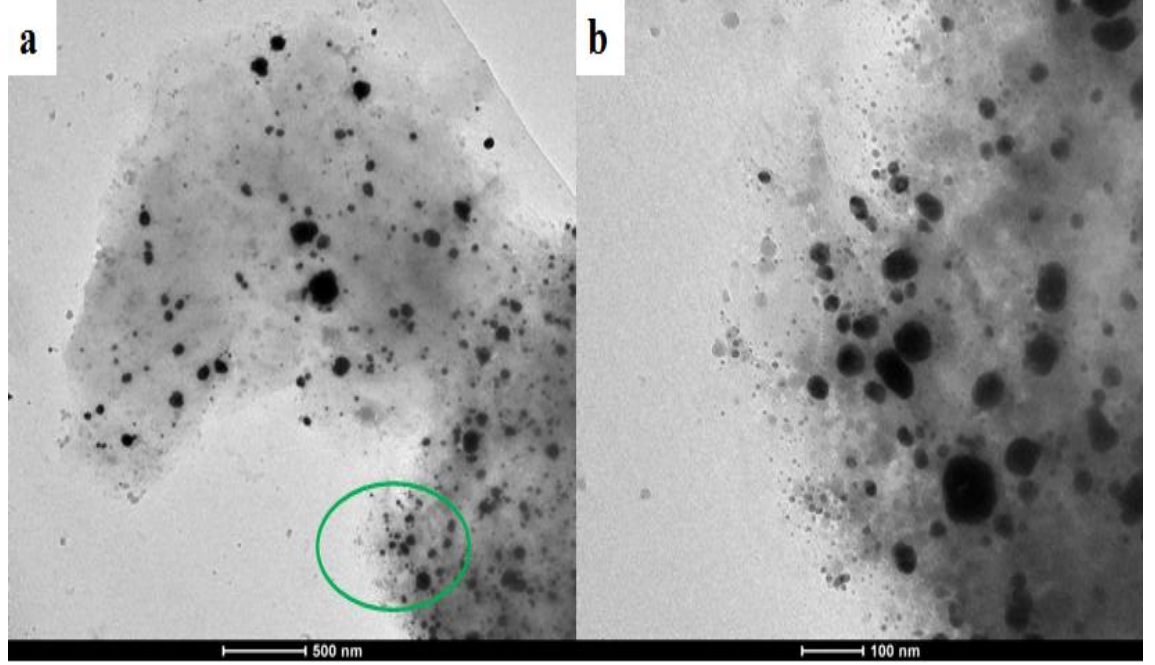
Şekil 5.14'te AgNO_3/GO 1:1, 1:2 ve 1:4 ile sentezlenen grafen/gümüş nanokompozit örneklerinin EDS grafiği gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar SEM analizlerinde grafen nanotabakaları üzerinde görülen taneciklerin gümüş atomlarından oluştuğunu, grafen nanotabakaları ile gümüş nanotaneciklerinin başarılı bir şekilde etkileştirilerek Grafen/Ag nanokompozitinin başarıyla sentezlendiğini göstermiştir.



Şekil 5.14.a. AgNO_3/GO 1:1, b. 1:2, c. 1:4 ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin EDS grafikleri

Grafen/gümüş nanokompozit örneklerinde grafen tabakaları üzerinde çöken gümüş nanotaneceklerinin ortalama tanecik boyutu ve tanecik boyut dağılımının belirlenmesi için TEM analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.15’de AgNO_3/GO 1:2 ile sentezlenen grafen/gümüş nanokompozit örneğinin TEM görüntüleri verilmiştir. TEM analizi

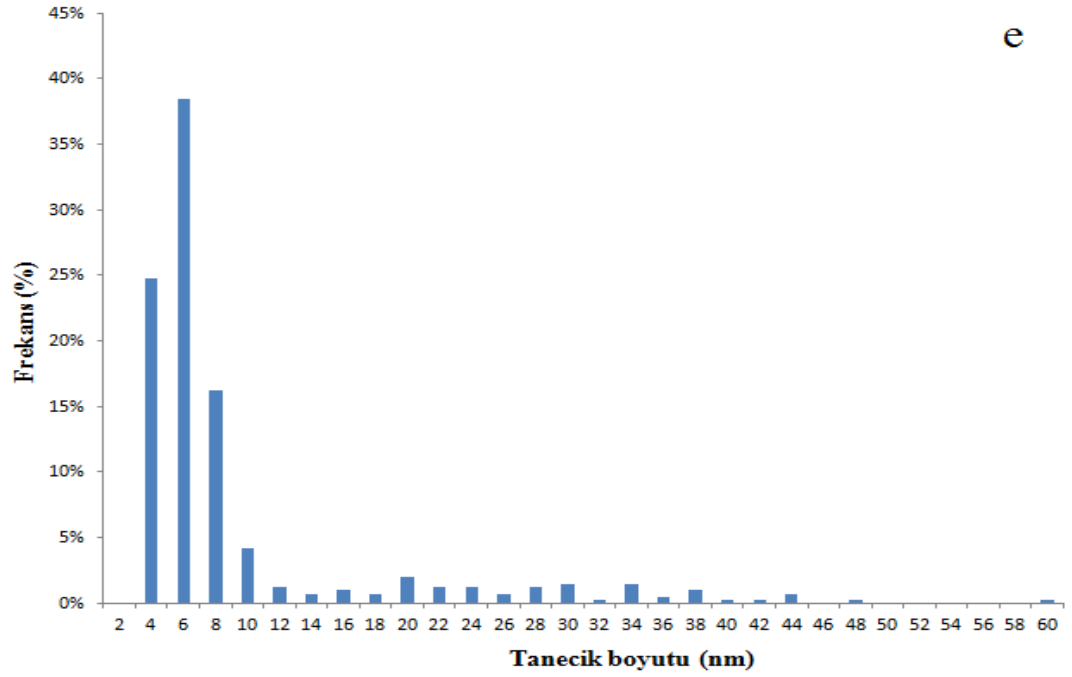
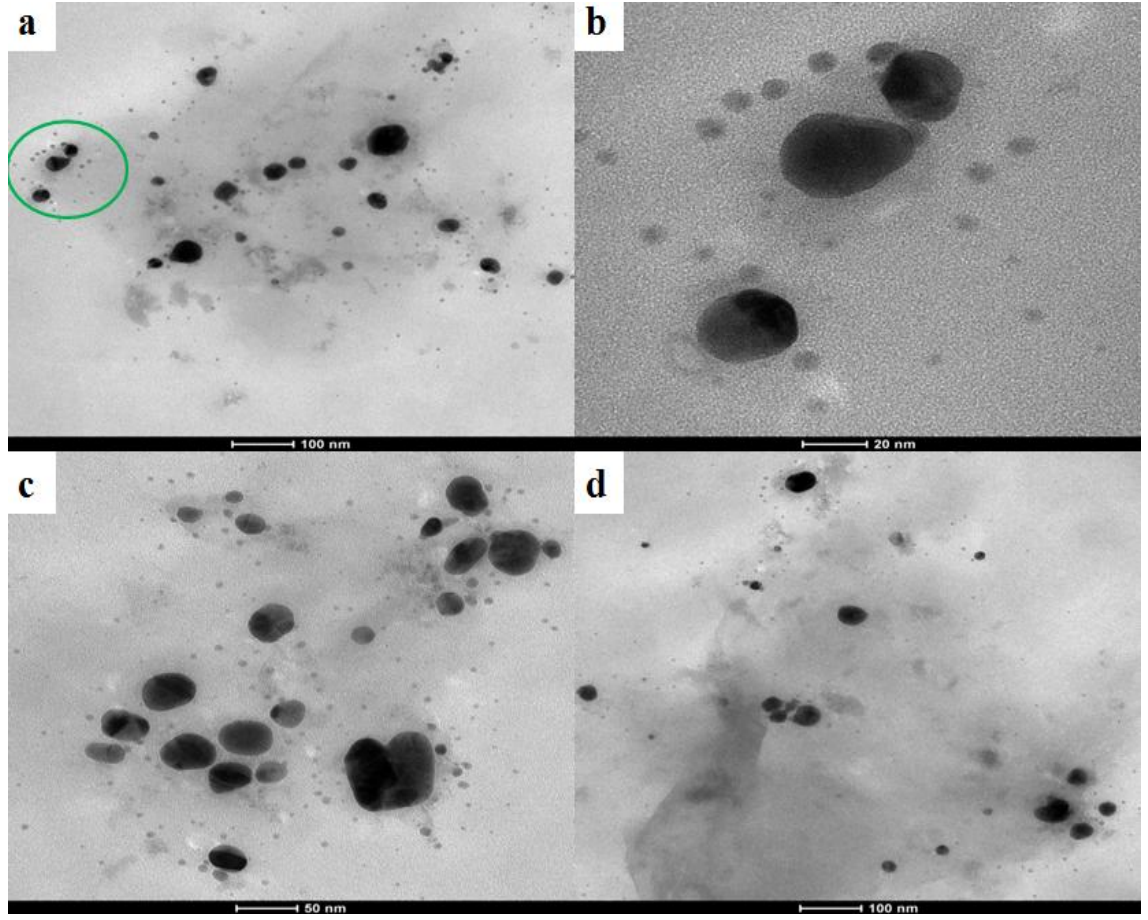
sonuçları SEM görüntüleri ile uyumlu olarak gümüş nanotaneceklerinin grafen tabakaları üzerinde başarıyla çöktürüldüğünü göstermektedir.



Şekil 5.15.a,b. AgNO_3/GO 1:2 (40 mM AgNO_3 çözeltisi, 150 mM NaBH_4 çözeltisi) ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin TEM görüntüleri, c. gümüş nanotaneceklerinin tanecik boyut dağılımı

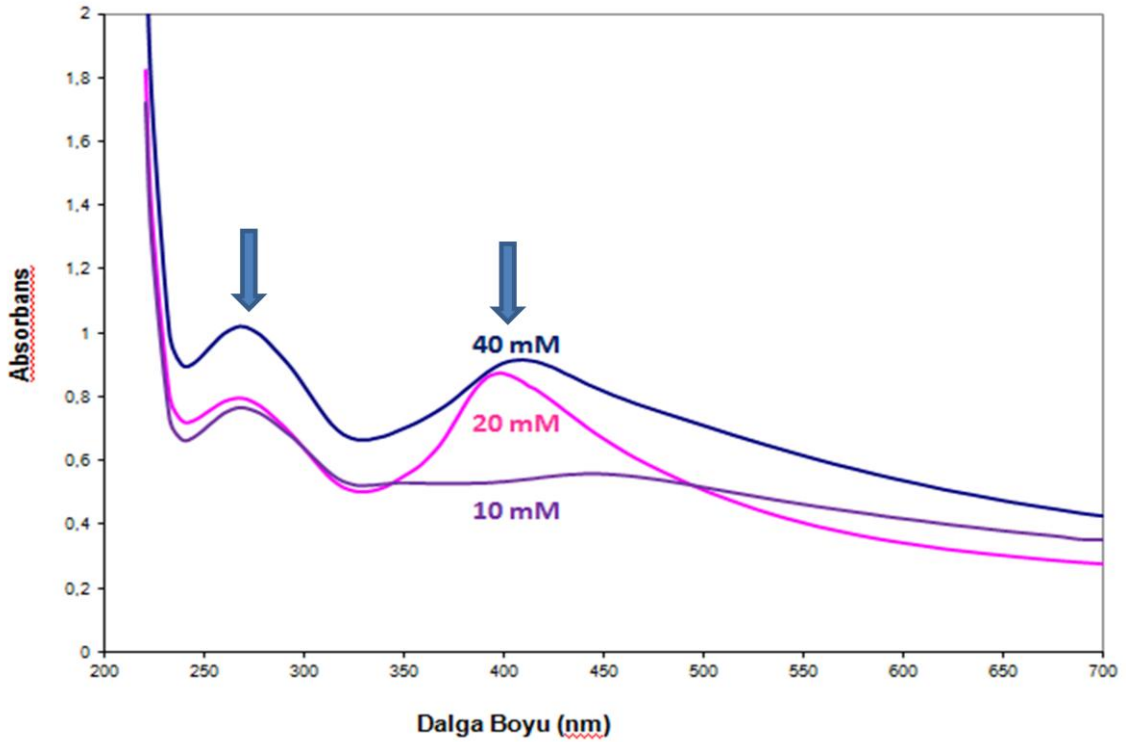
Grafen nanotabakaları üzerinde elde edilen gümüş nanotaneciklerinin yaklaşık % 80'lik fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 3-14 nm aralığındadır.

Şekil 5.16'da AgNO_3/GO 1:4 ile hazırlanan Grafen/gümüş nanokompozitinin TEM görüntüleri ve tanecik boyut dağılımları verilmiştir. Bu koşullarda hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin yaklaşık % 80'lik fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 3-8 nm aralığındadır (Şekil 5.16.e). Ancak, UV-görünür bölge spektrumu ve SEM görüntüleri ile paralel olarak grafit oksit dispersiyonuna eklenen AgNO_3 çözeltisi miktarının 1:2'den 1:4'e düşürülmesi sonucunda grafen nanotabakaları üzerinde çöktürülen gümüş nanotaneciklerinin sayısında kaydadeğer bir azalma gözlenmiştir. Bu nedenle diğer parametrelerin incelenmesinde AgNO_3/GO oranı 1:2 (w/w) olarak kabul edilmiştir.



Şekil 5.16.a,b,c,d. AgNO_3/GO 1:4 ile hazırlanan grafen/gümüş nanokompozitinin TEM görüntüleri, e. gümüş nanotaneceklerinin tanecik boyut dağılımı

Bu çalışmanın ardından ardışık indirgeme yöntemi ile grafen/gümüş nanotanecik nanokompozitinin sentezine, grafen dispersiyonu üzerine eklenen gümüş nitrat sulu çözeltisinin derişiminin etkisi incelenmiştir. Bunun için (40-20-10 mM) gümüş nitrat çözeltileri hazırlanmıştır. Belirtilen çözeltiler ile sentezlenen grafen/gümüş nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları şekil 5.17’de verilmiştir.

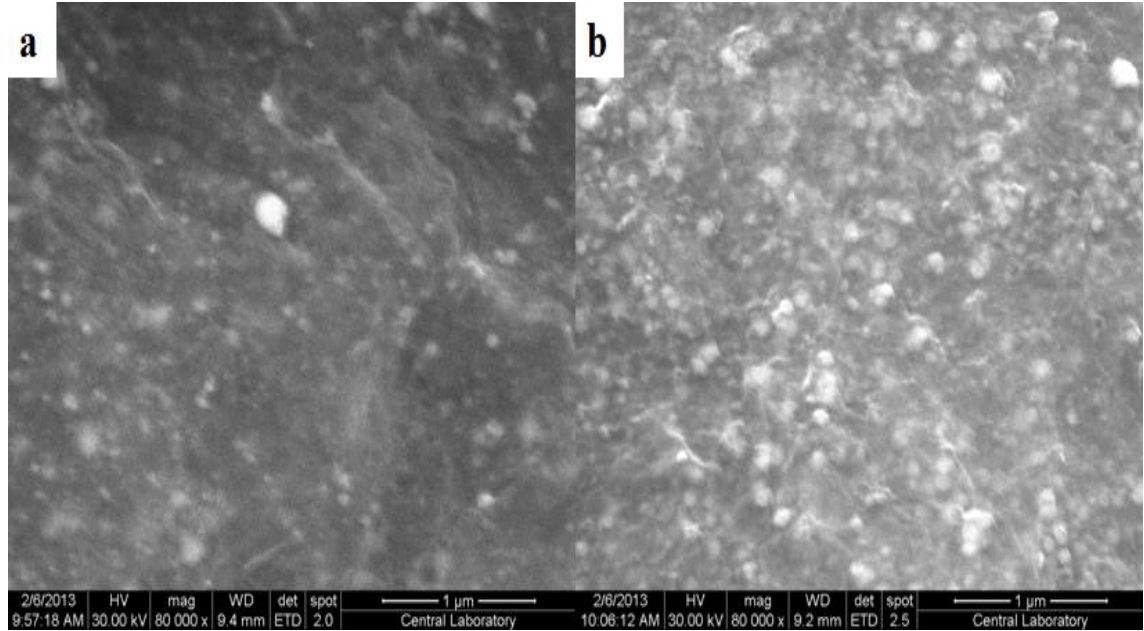


Şekil 5.17 40, 20 ve 10 mM AgNO_3 sulu çözeltileri ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları (AgNO_3/GO 1:2 (w/w))

40 mM AgNO_3 sulu çözeltisi ile sentezlenmiş olan Grafen/Gümüş nanokompozitinde gümüş nanotaneciklerinin SPR bandı merkezi 406 nm olan belirgin bir pik halinde görülmektedir. AgNO_3 derişiminin 20 mM’a düşürülmesi sonucunda SPR bandının şiddetinde artış gözlenmiş ve pikin merkezi sola kaymıştır (398 nm). SPR bandının şiddetindeki artış çözelti ortamında bulunan nanotanecik derişiminin arttığının göstergesidir. Pikin merkezindeki sola kaymanın ise gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyutlarındaki azalmadan kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir. AgNO_3 derişimi daha da düşürüldüğünde (10 mM) SPR bandı diğer kompozitlerinkine göre oldukça zayıflamış ve merkezi sağa kaymıştır (440 nm). Pik şiddetindeki bu azalmanın

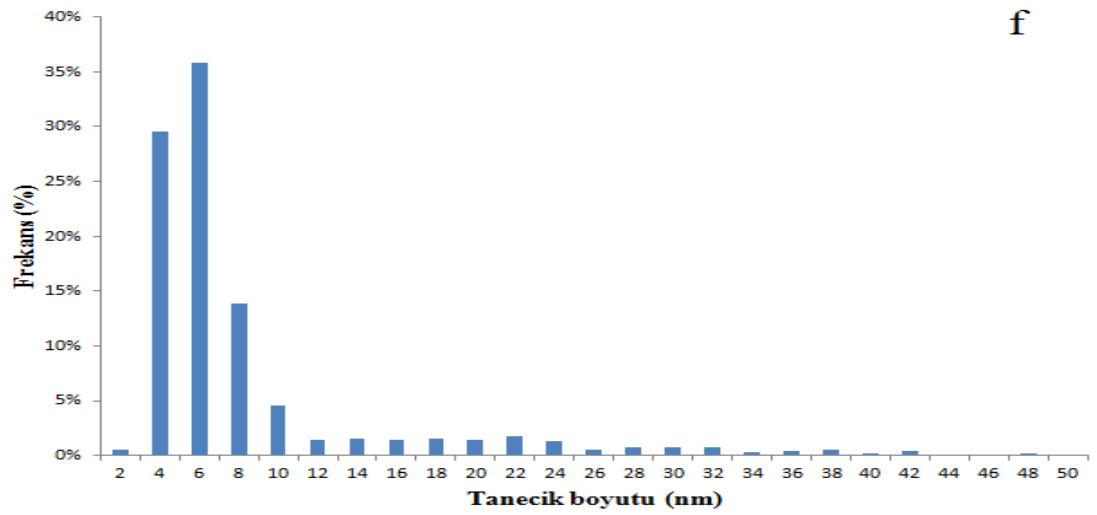
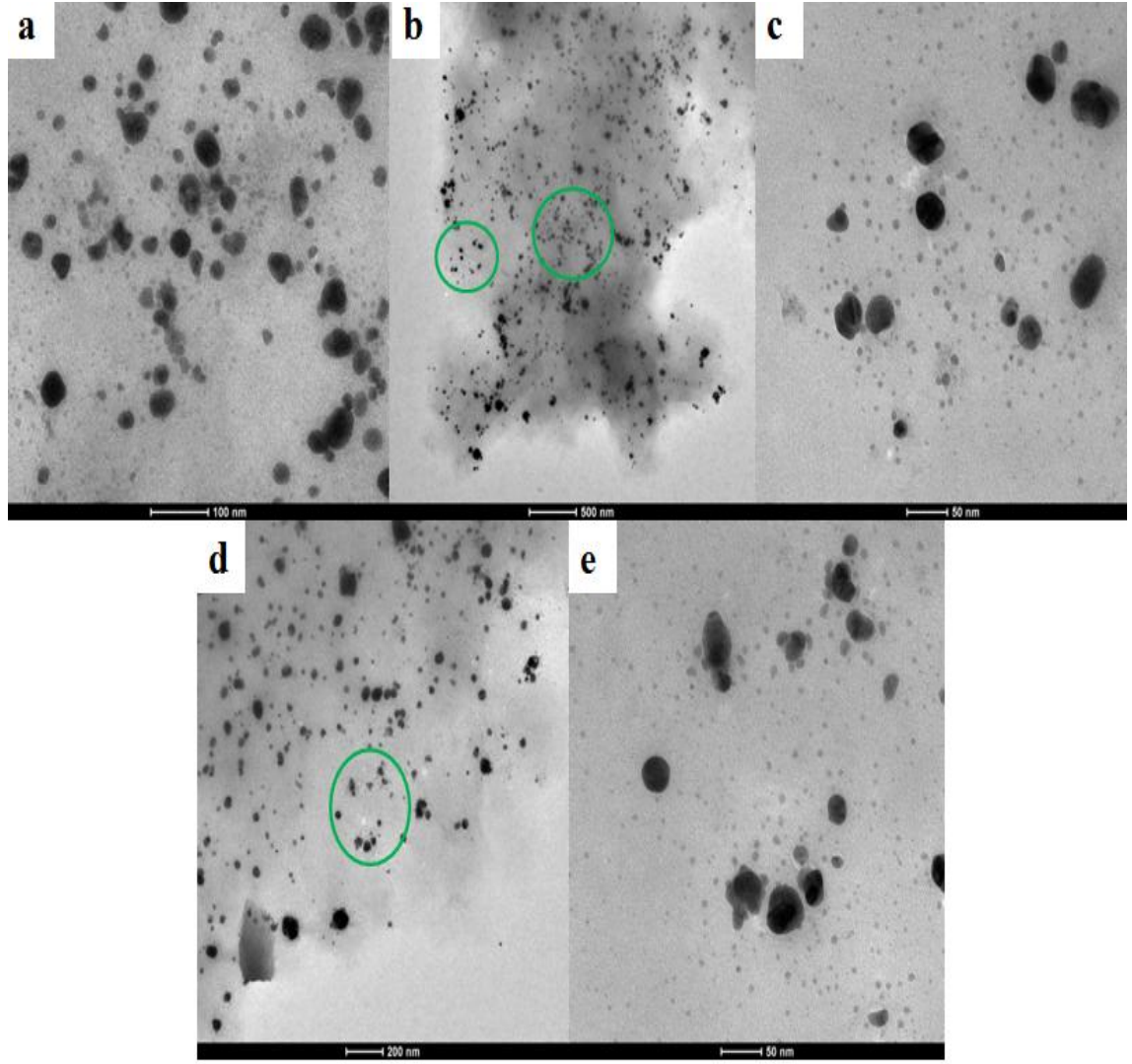
diğer örneklere göre çok daha az sayıda gümüş nanotaneği oluşmasından, sağa kaymanın ise tanecik boyutlarındaki artıştan ileri geldiği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra 350 nm civarında zayıfta olsa yeni bir band ortaya çıkmıştır. Bu durum hazırlanan çözeltinin farklı boyut ve şekillerdeki gümüş nanotaneçiklerini içermesinden ileri gelmektedir. Das vd. (2011) yaptıkları çalışmada grafen oksit tabakaları üzerinde gümüş nitrati indirgeyerek grafen oksit/gümüş nanokompozitin sentezlemişlerdir. Çalışmada grafen oksite eklenen gümüş nitrat derişiminin nanokompozit yapısına etkisini incelemişlerdir. Bu tez çalışmasından farklı indirgenme koşullarında gerçekleştirilen çalışmada düşük derişimlerde (1-8 mM) eklenen gümüş nitratin derişiminin artması ile nanotaneçik boyutunun ve aglomerasyonlarının artırdığını gözlemlemişlerdir.

Şekil 5.18'de AgNO_3/GO 1:2, 20 mM ve 40 mM derişimde AgNO_3 sulu çözeltileri ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitin SEM görüntüsü verilmiştir. 20 mM AgNO_3 kullanılarak hazırlanan kompozitin morfolojik yapısının 40 mM derişimdeki AgNO_3 ile hazırlanan örneğe benzer olduğu belirlenmiştir.



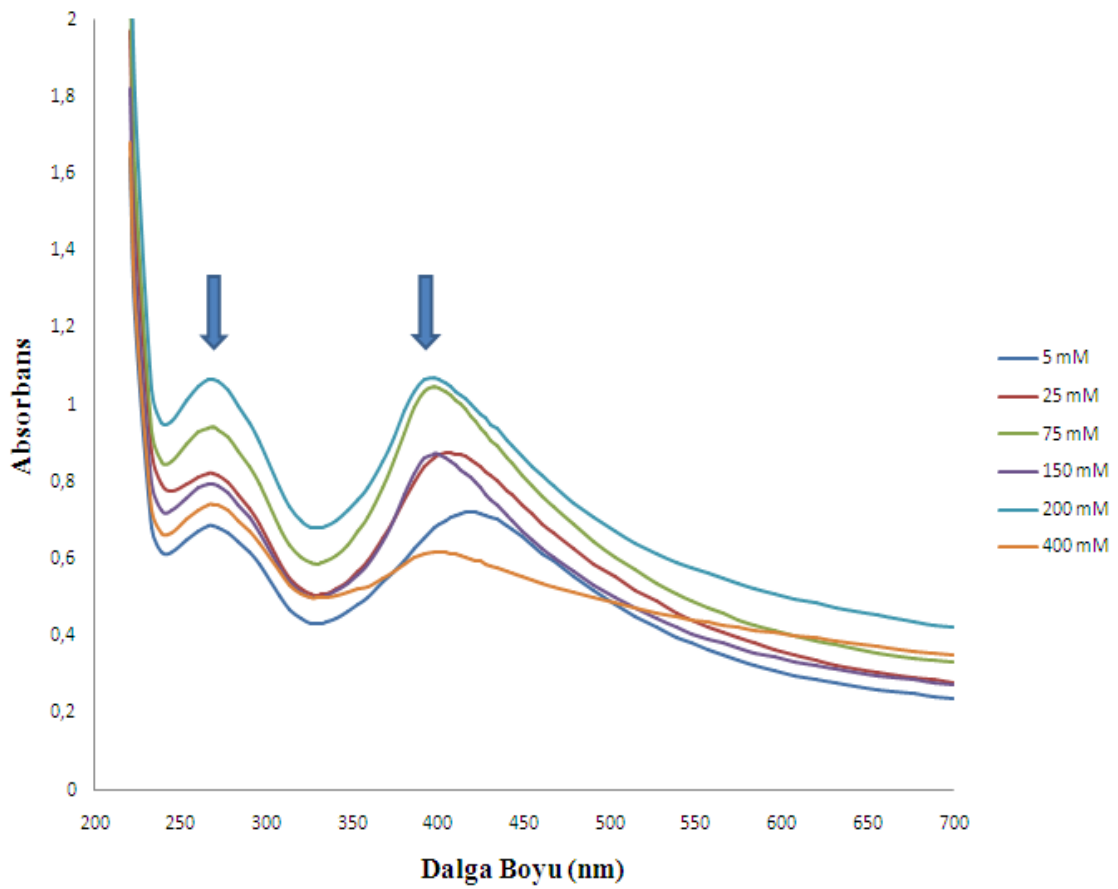
Şekil 5.18.a. 40 mM AgNO_3 , b. 20 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (AgNO_3/GO 1:2)

Şekil 5.19'da 20 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri ve gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı verilmiştir. Hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin yaklaşık % 80'lik fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 3-8 nm aralığındadır (Şekil 5.19.f). 40 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinde gümüş nanotaneciklerinin boyut aralığı 3-14 nm olduğundan (Şekil 5.15), 20 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan kompozitte gümüş nanotanecikleri daha dar bir tanecik boyut dağılımına sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca UV-görünür bölge spektrumu ile de uyumlu olarak daha fazla gümüş nanotaneciğinin grafen nanotabakaları üzerinde çöktürüldüğü gözlenmiştir. Bununla birlikte hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin grafen tabakaları üzerinde daha homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. Bu nedenle bundan sonraki aşamada indirgeyici olarak eklenen NaBH_4 derişiminin etkisinin incelenmesinde AgNO_3/GO oranı 1:2 (w/w) ve 20 mM AgNO_3 çözeltisi sabit alınmıştır.



Şekil 5.19.a,b,c,d,e. 20 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO_3/GO 1:2, 150 mM NaBH_4), f. gümüş nanotaneceklerinin tanecik boyut dağılımı

Tez çalışmasının bu aşamasına kadar grafen/gümüş nanokompozit örnekleri 150 mM NaBH_4 ile indirgenerek hazırlanmıştır. Gümüş nanotanecik oluşumu üzerine indirgeyici olarak kullanılan NaBH_4 derişimi etkisini incelemek amacıyla farklı indirgeyici derişimlerinde indirgeme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.20’de AgNO_3/GO 1:2 ve 20 mM AgNO_3 sulu çözeltisi ile farklı derişimlerde (5- 400 mM) NaBH_4 sulu çözeltisi eklenerek hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir.

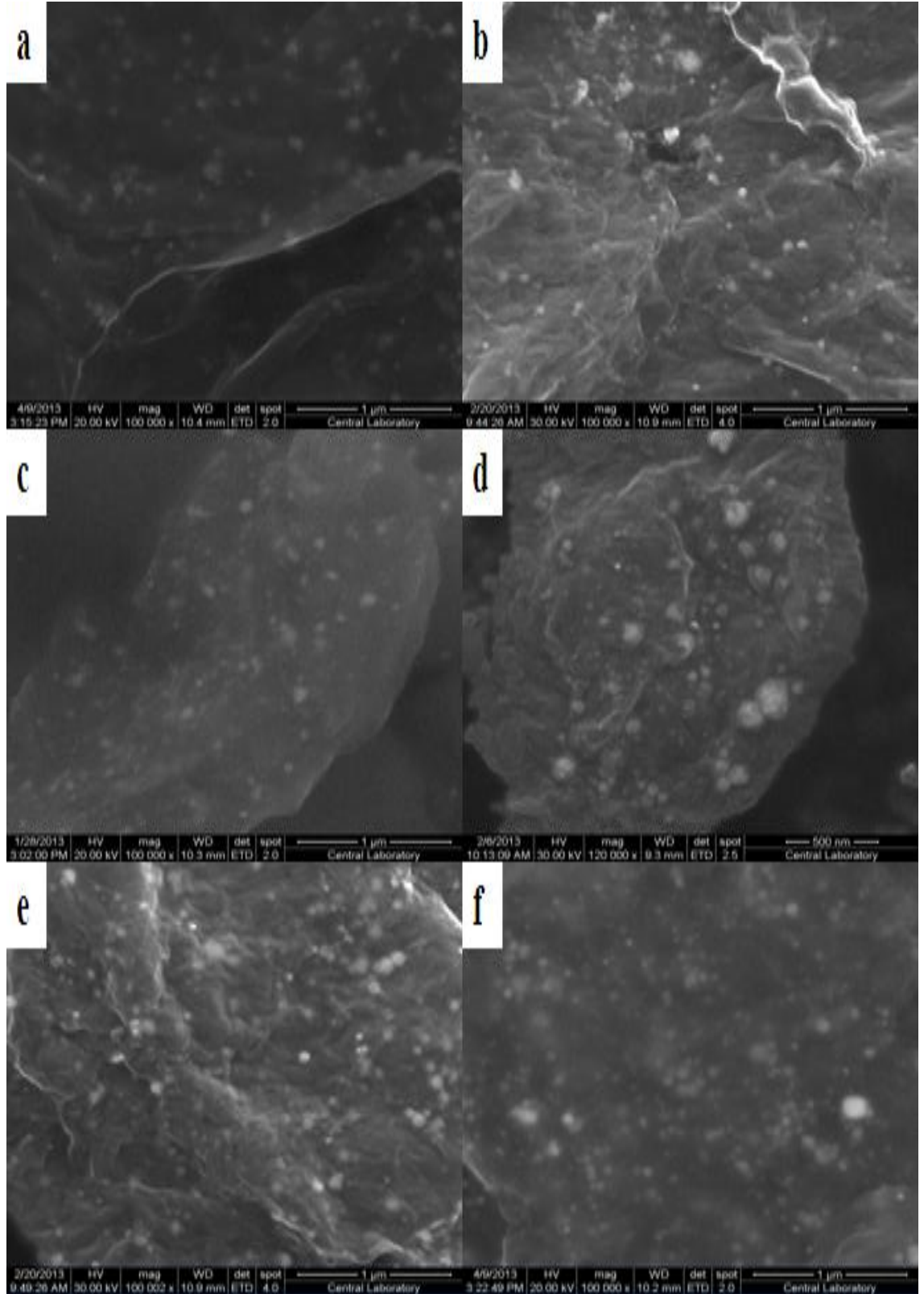


Şekil 5.20 Farklı derişimlerde (5, 25, 75, 150, 200 mM) NaBH_4 sulu çözeltileri ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları

5 mM ve 25 mM NaBH_4 sulu çözeltileriyle hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin UV-spektrumlarında NaBH_4 derişiminin artması ile gümüş nanotaneciklerinin SPR bandının merkezi 417 nm’den 406 nm’ye kaymıştır. Derişimin 75 mM’a çıkarılması ile SPR bandı daha da sola kaymıştır (395 nm) bunun yanında grafenin spesifik absorpsiyon

bandı göz önüne alındığında SPR bandının şiddetinde artış gözlenmiştir. Bu durum ortamda sentezlenen nanotanecik derişiminin arttığıının göstergesidir. 150 mM NaBH₄ çözeltisi ile elde edilen örneğin spektrumu 75 mM'lık örneğe göre oldukça benzerdir; ancak indirgeyici derişimi daha fazla artırıldığında (200 mM), SPR bandının yeri değişmemiş, şiddetinde 150 ve 75 mM'lık örneklere göre azalma gözlenmiştir. NaBH₄ çözeltisinin derişimi 400 mM'a yükseltildiğinde ise SPR bandının daha da zayıfladığını göstermektedir. Bu durum yüksek derişimlerde indirgeyici kullanımında nanotanecik oluşumunun azaldığının göstergesidir. Literatürde NaBH₄ derişiminin grafen/gümüş nanokompozitinin hazırlanması üzerine etkisi konusunda bulguya rastlanmamıştır.

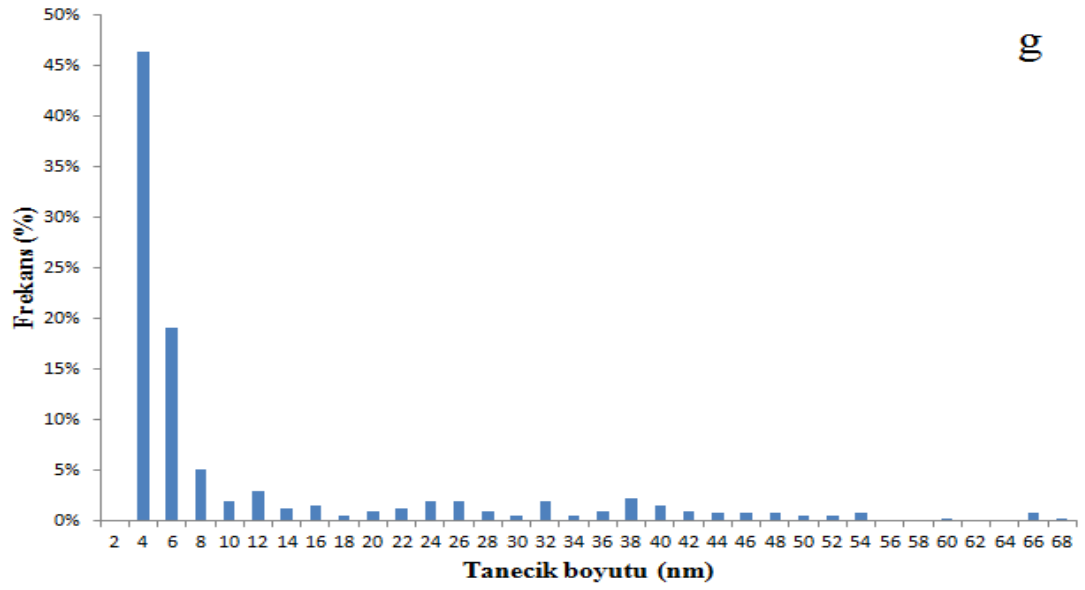
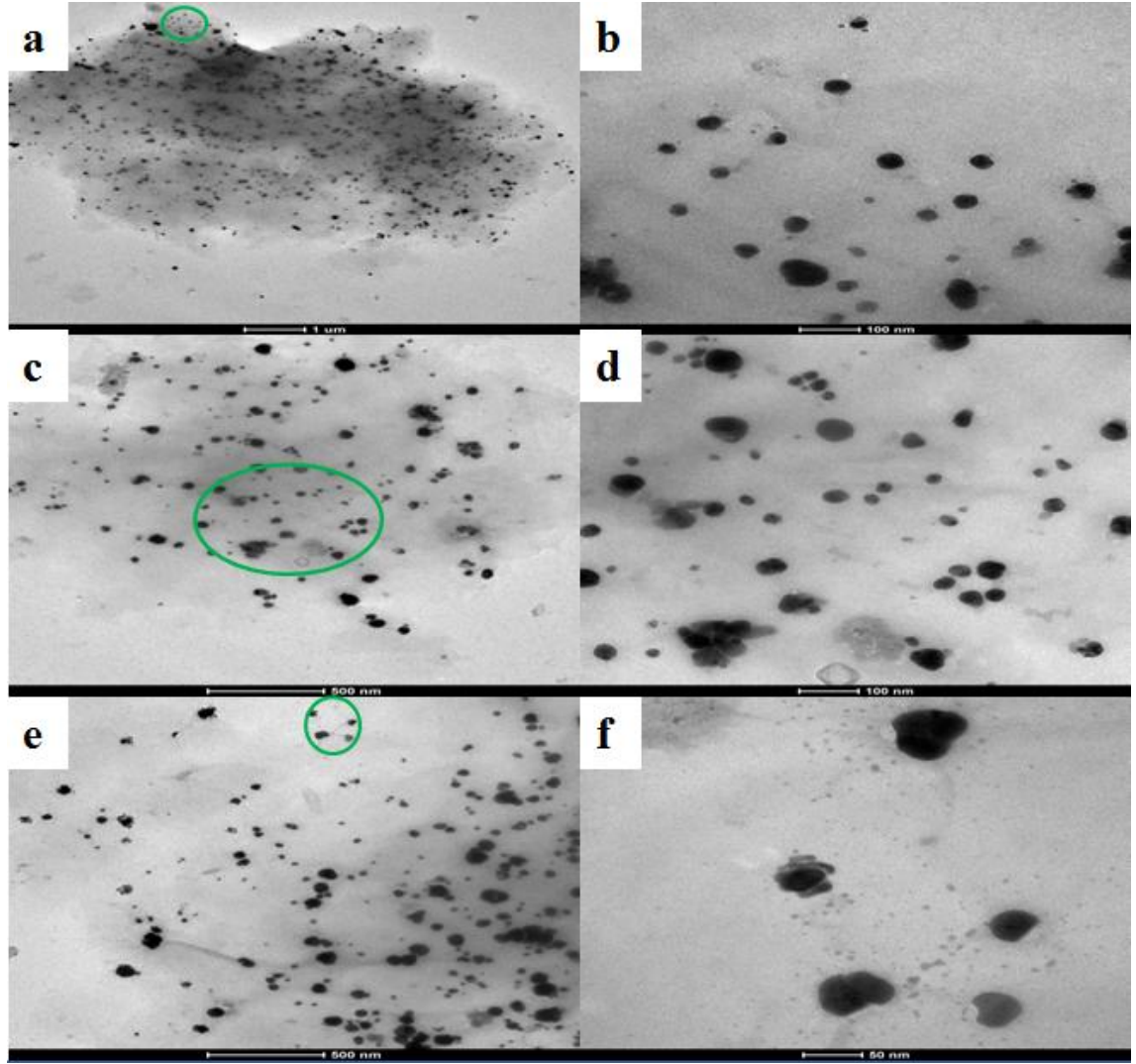
Şekil 5.21'de farklı derişimlerde (5-400 mM) NaBH₄ sulu çözeltileri ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Yüzey morfolojisi açısından örnekler birbirine benzer özelliklere sahiptir. Tüm örneklerde eğri ve buruşuk grafen nanotabakaları üzerinde gümüş nanotaneciklerinin başarıyla hazırlandığı belirlenmiştir. Hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyutlarının belirlenmesi amacıyla TEM analizleri gerçekleştirilmiştir.



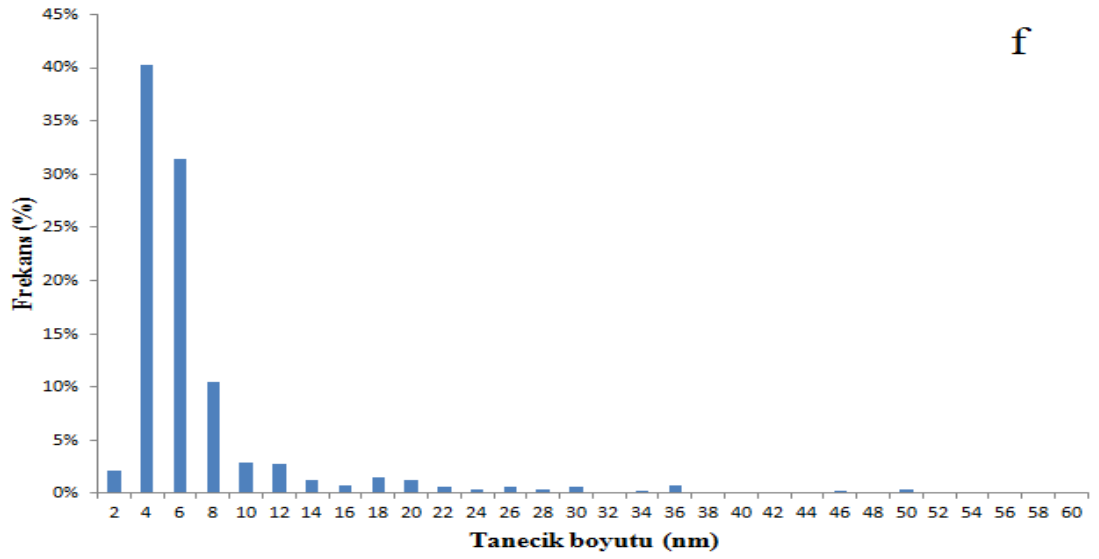
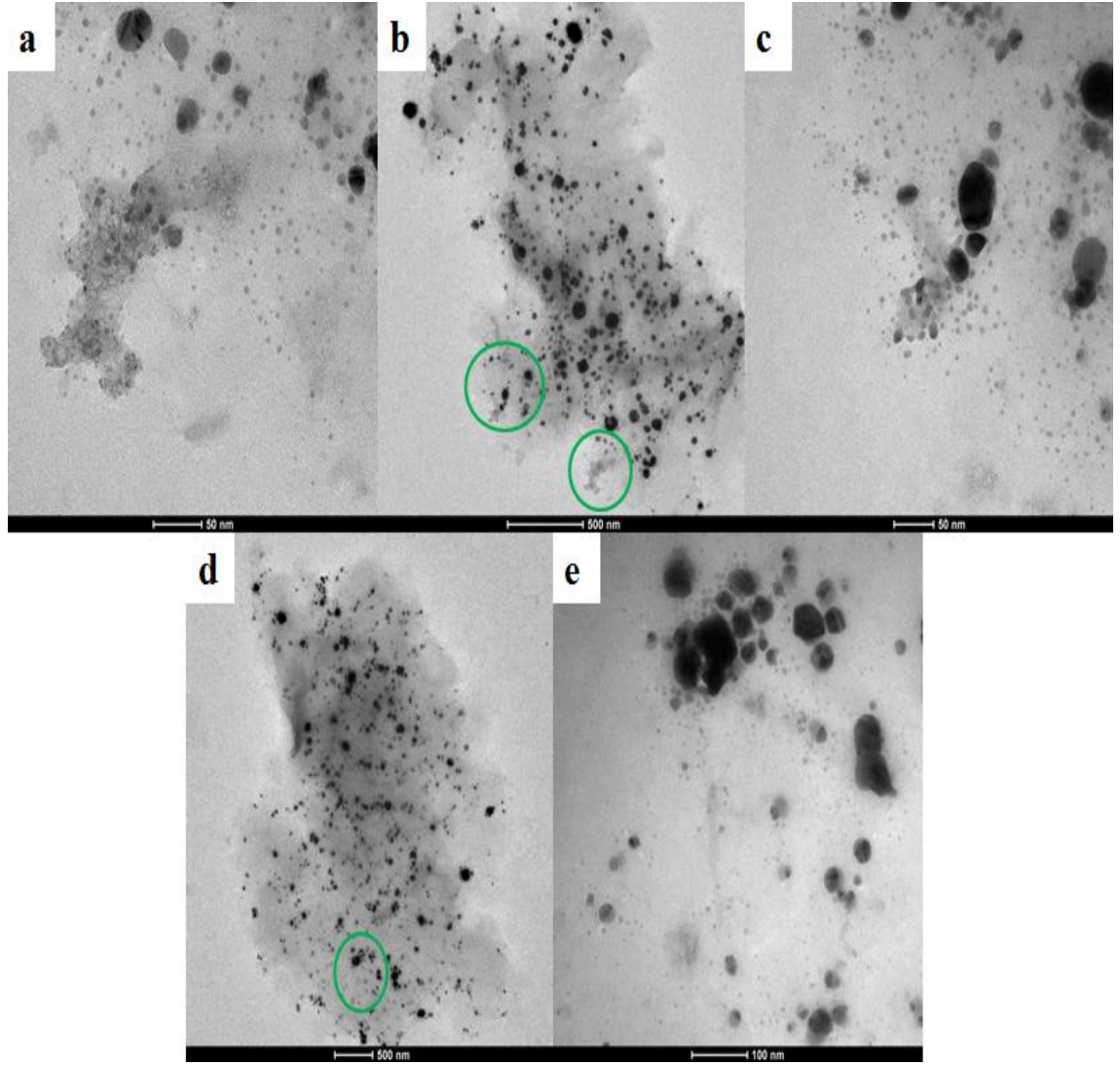
Şekil 5.21.a. 5 mM, b. 25 mM, c. 75 mM, d. 150 mM, e. 200 mM, f. 400 mM NaBH₄ sulu çözeltileri ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.22’de 5 mM NaBH₄ çözeltisi ile indirgeme yolu ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri ve gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı verilmiştir. Hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin yaklaşık % 70’lik fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 2-8 nm aralığındadır (Şekil 5.22.e).

Şekil 5.23’de 25 mM NaBH₄ çözeltisi ile indirgeme yolu ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri ve gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı verilmiştir. Hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin yaklaşık % 82’lik fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 2-8 nm aralığındadır (Şekil 5.23.f).



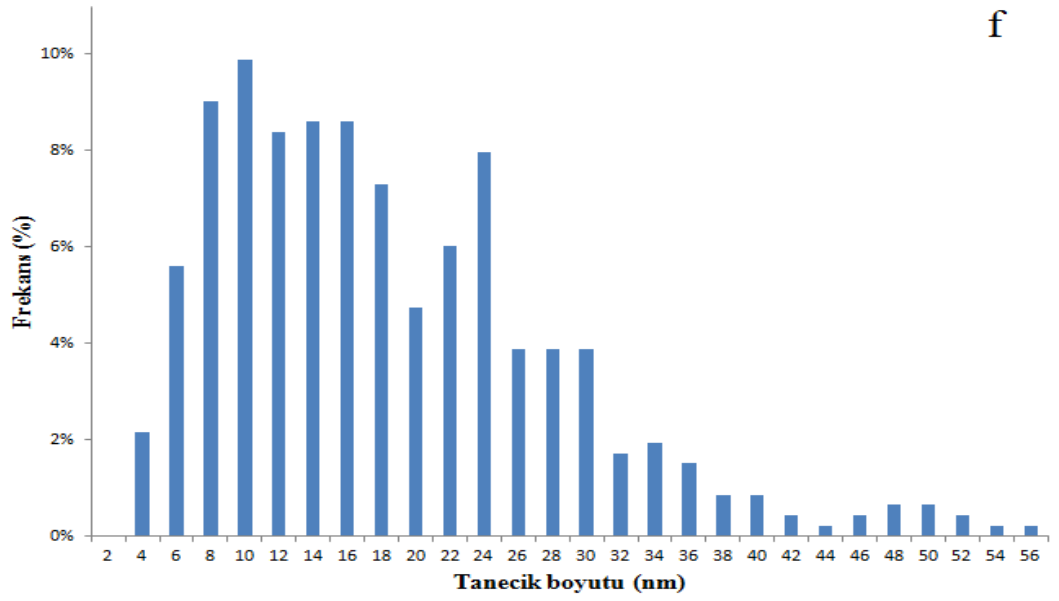
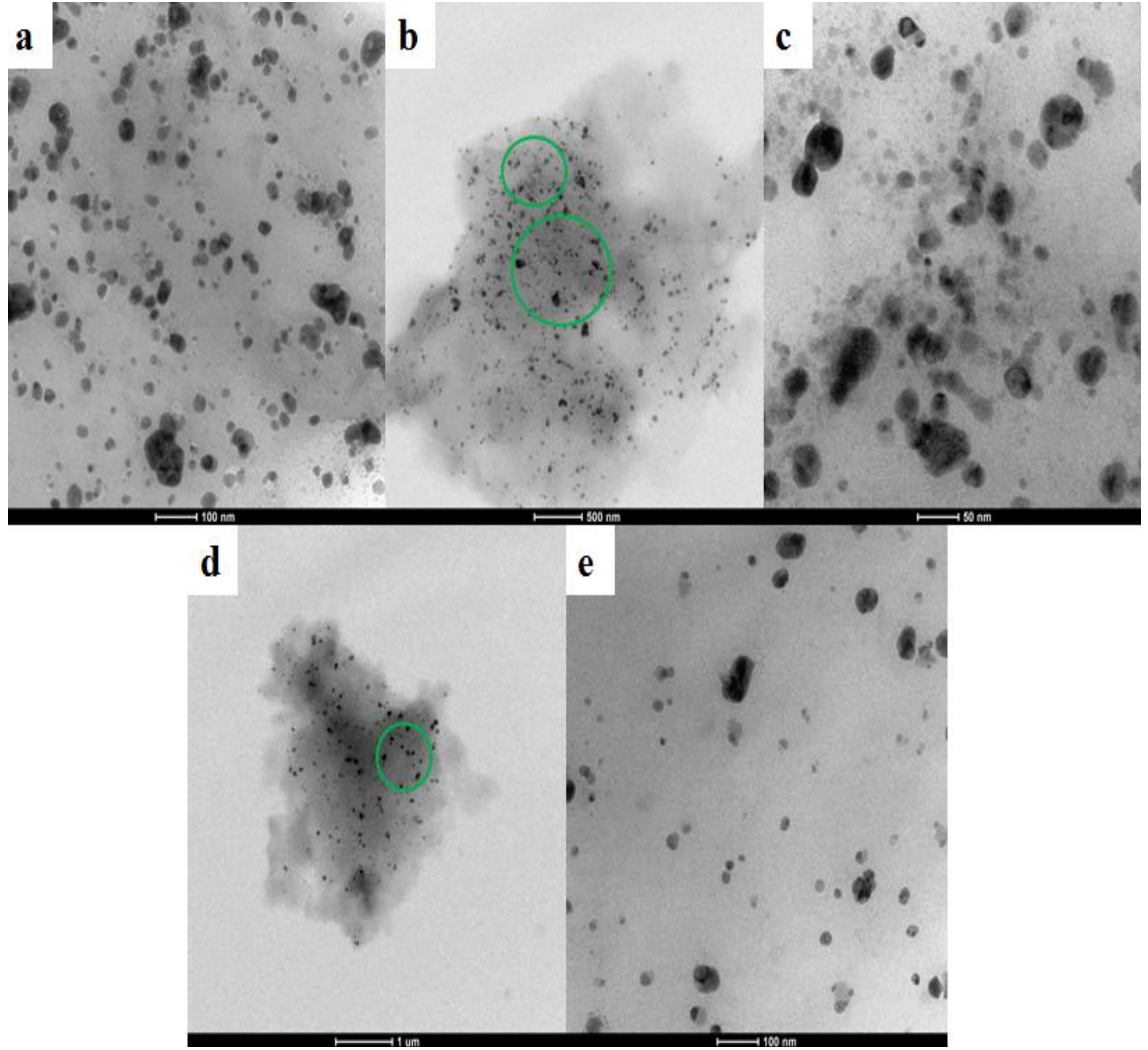
Şekil 5.22.a,b,c,d,e,f. 5 mM NaBH_4 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO_3/GO 1:2), g. gümüş nanotanklerinin tanecik boyut dağılımı



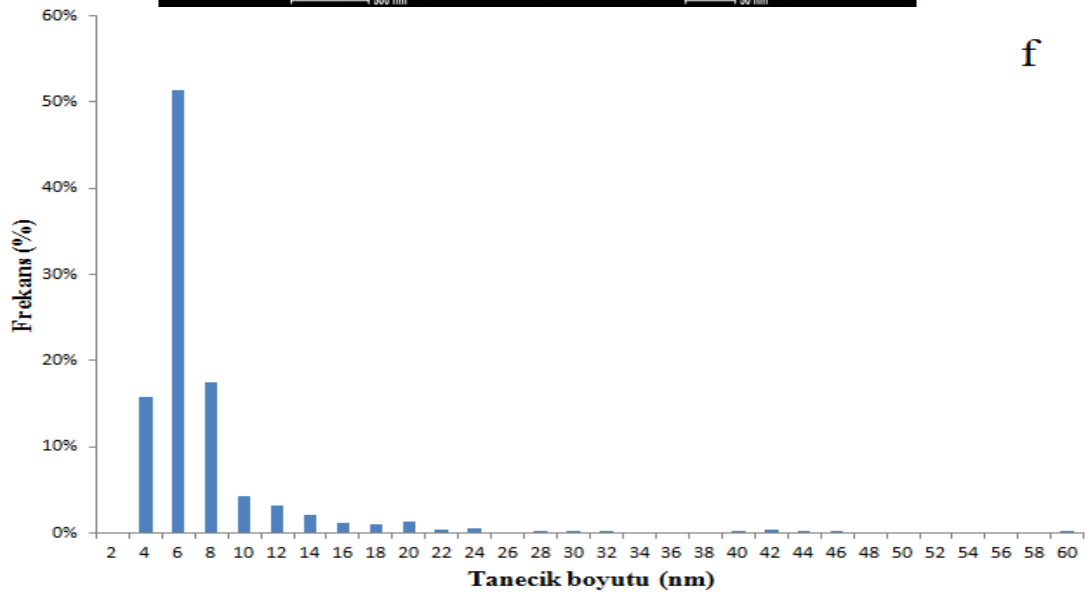
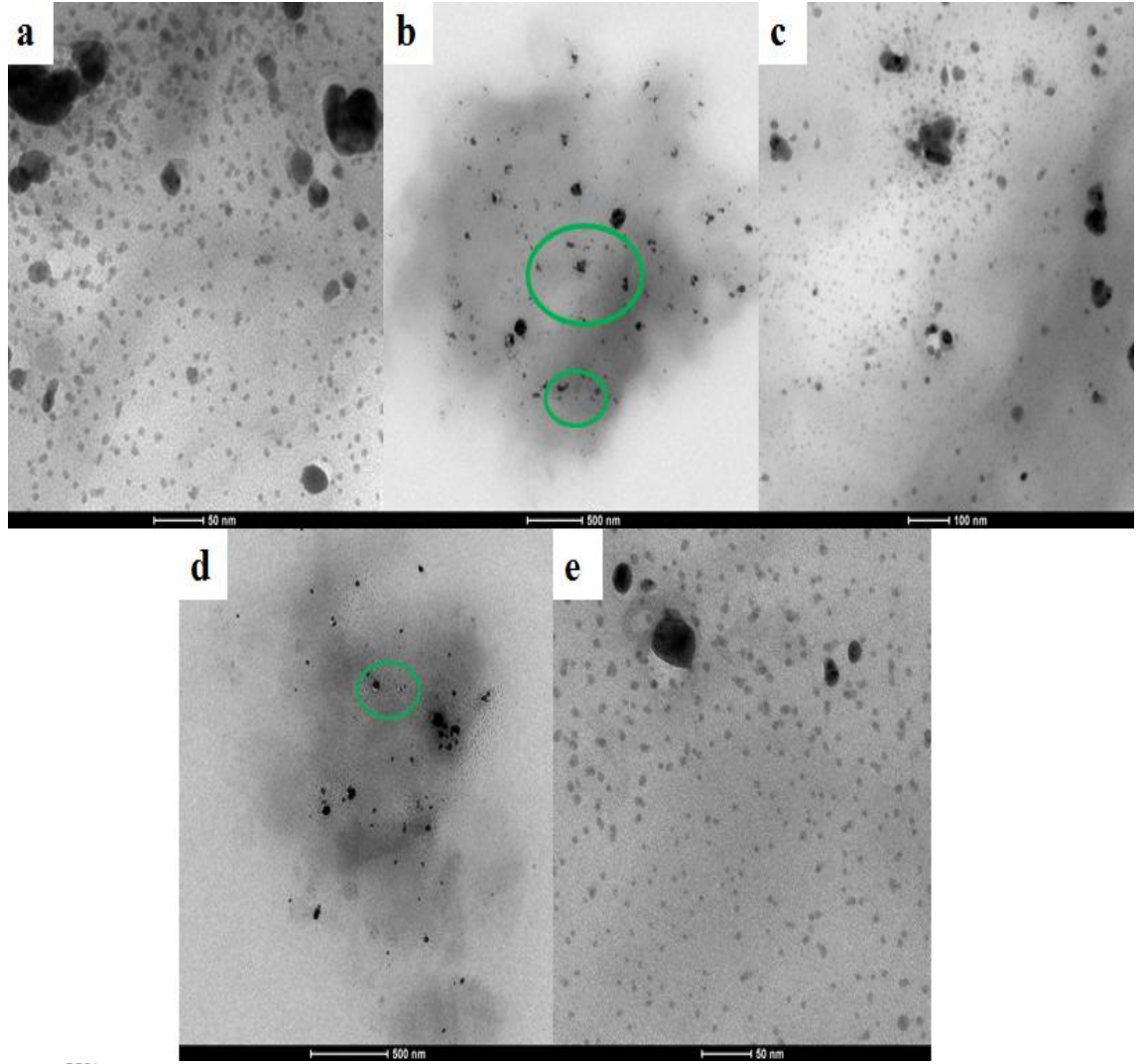
Şekil 5.23.a,b,c,d,e. 25 mM NaBH_4 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO_3/GO 1:2), f. gümüş nanotaneceklerinin tanecik boyut dağılımı

Şekil 5.24'de 75 mM NaBH₄ çözeltisi ile indirgeme yolu ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri ve gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı verilmiştir. Bu koşullarda hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut aralığı kayda değer ölçüde genişlemiştir. Hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin yaklaşık % 95'lik fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 4-36 nm aralığındadır (Şekil 5.24.f).

Şekil 5.25'de 200 mM NaBH₄ çözeltisi ile indirgeme yolu ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri ve gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı verilmiştir. Hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin yaklaşık % 85'lik fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 3-8 nm aralığındadır (Şekil 5.25.f). Bu koşullarda hazırlanan nanokompozit yapısında küçük boyutlara sahip nanotanecik sayısının artışının yanında grafen nanotabakaları yüzeyinde çöktürülmüş nanotaneciklerin tabakaların yüzeyini homojen bir şekilde kapladığı gözlenmiştir.

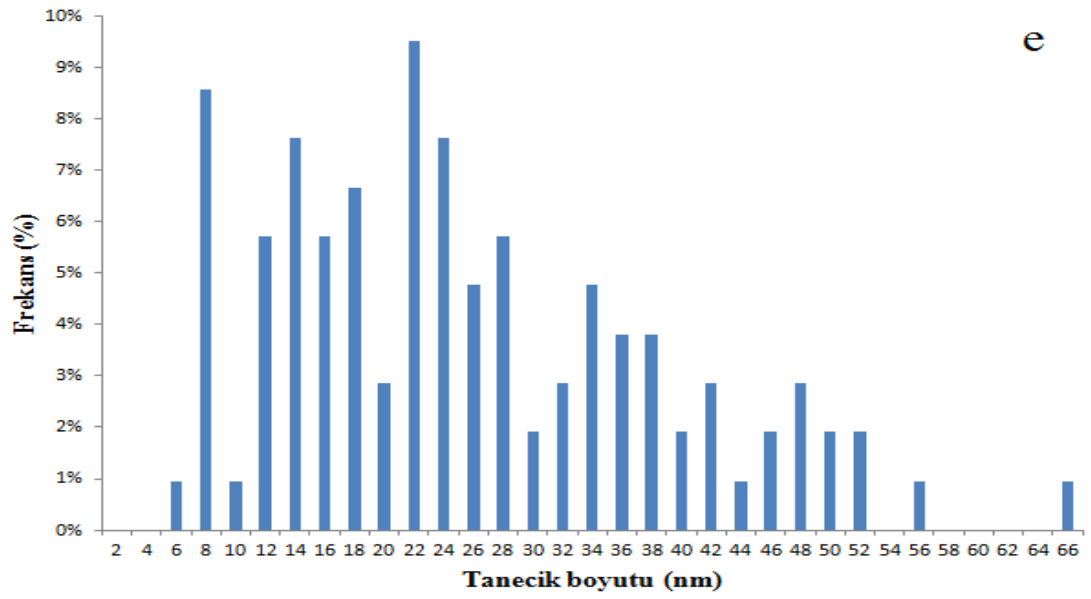
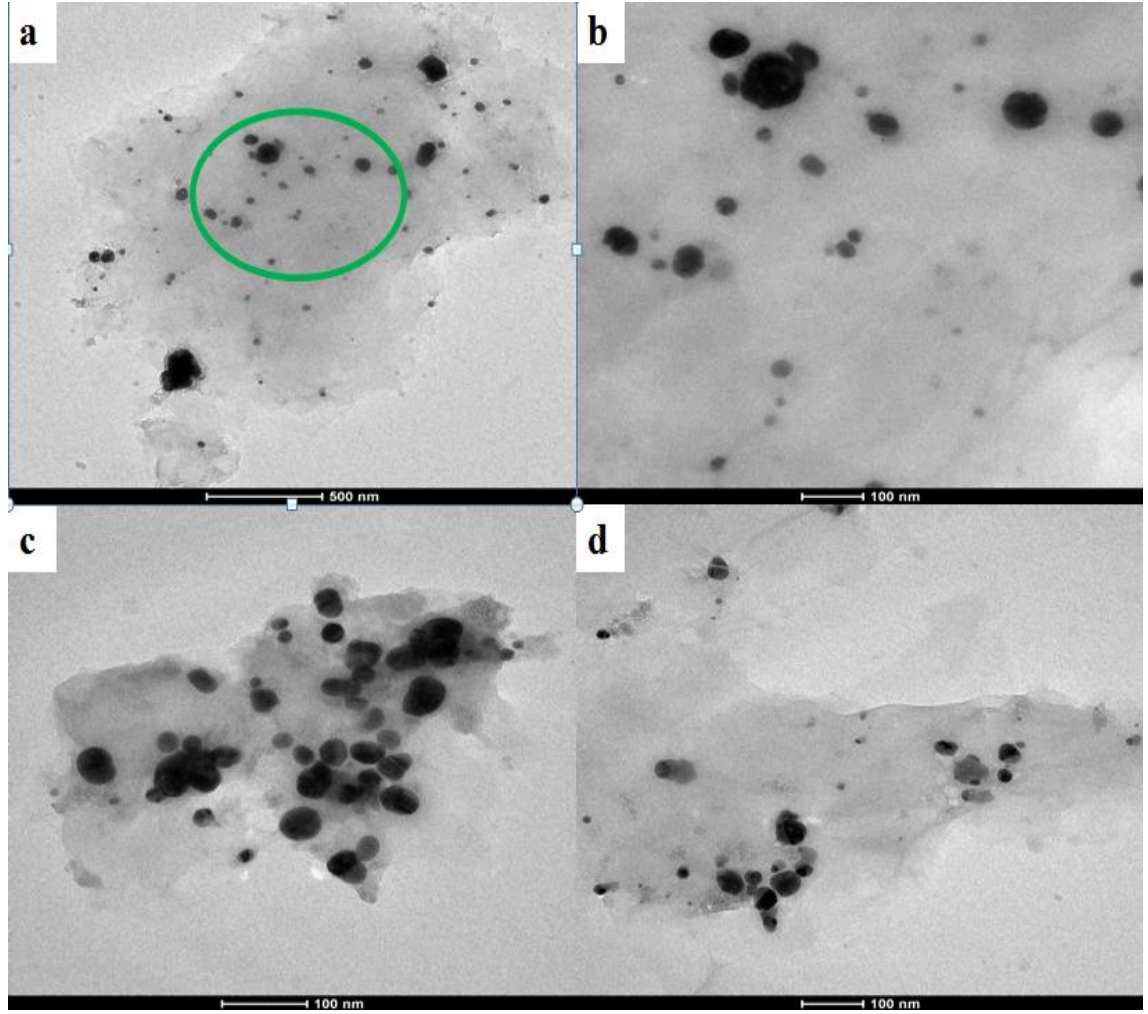


Şekil 5.24.a,b,c,d,e. 75 mM NaBH_4 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO_3/GO 1:2), f. gümüş nanotaneceklerinin tanecik boyut dağılımı



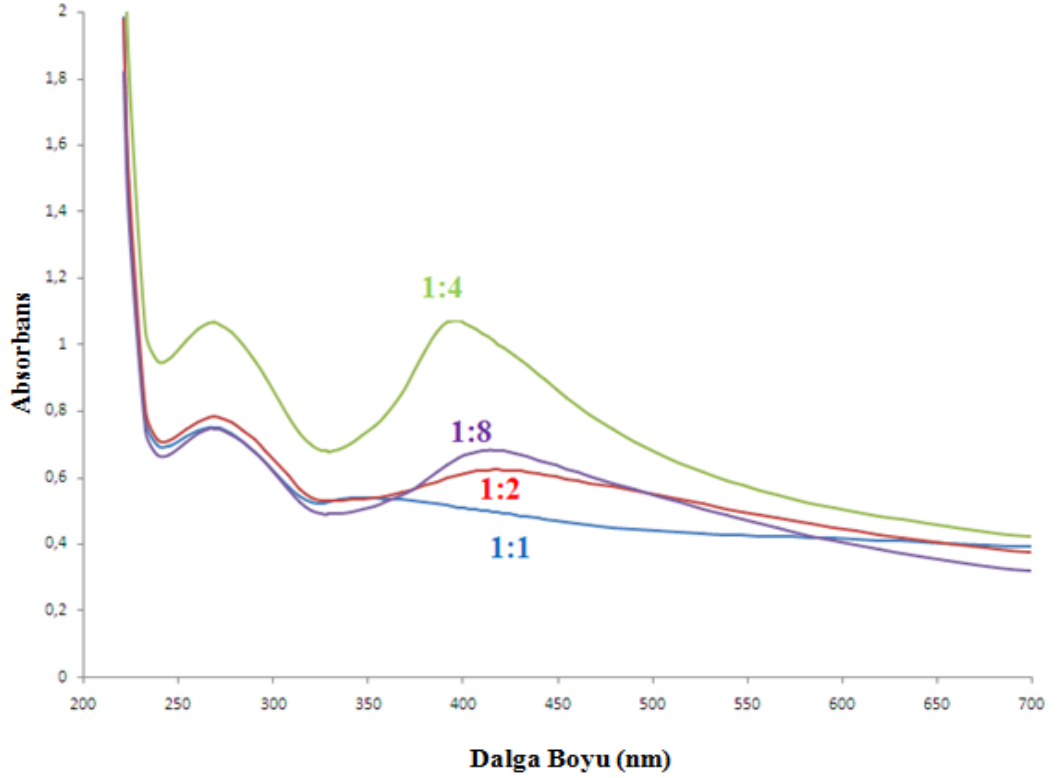
Şekil 5.25.a,b,c,d,e. 200 mM NaBH_4 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO_3/GO 1:2), f. gümüş nanotaneceklerinin tanecik boyut dağılımı

Şekil 5.26'da 400 mM NaBH₄ çözeltisi ile indirgeme yolu ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri ve gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı verilmiştir. Hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin yaklaşık % 98'lik fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 6-52 nm aralığındadır (Şekil 5.26.e). Bu koşullarda grafen nanotabakaları üzerinde çöktürülen gümüş nanotaneciklerinin hem ortalama tanecik boyutu kayda değer artış göstermiştir hem de tanecik çapı açısından çok geniş bir boyut dağılımı elde edilmiştir. Bunun yanında UV-görünür bölge spektrumunda elde edilen zayıf SPR bandı ile paralel olarak tabakalar üzerinde çöktürülen gümüş nanotanecik sayısının kayda değer ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Farklı NaBH₄ çözeltisi derişimlerinin (5-400 mM) grafen/gümüş nanokompozitlerinin morfolojisi ve gümüş nanotaneciklerinin ortalama tanecik boyutu ve tanecik boyutu dağılımı üzerine etkileri göz önüne alındığında, 200 mM NaBH₄ çözeltisi ile indirgenen nanokompozit örneğinin hem çok yüksek oranda küçük boyutlara sahip gümüş nanotaneciklerden oluşması hem de hazırlanan nanotaneciklerin tabakalar üzerinde tamamen homojen bir şekilde dağılması nedeniyle en uygun indirgenme koşulu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.26.a,b,c,d. 400 mM NaBH₄ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO₃/GO 1:2), e. gümüş nanotaneceklerinin tanecik boyut dağılımı

Bu çalışmanın ardından indirgeyici miktarının değişiminin Grafen/Ag nanokompozitinin hazırlanması üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 5.27’de $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ 1:1, 1:2, 1:4 ve 1:8 ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları verilmiştir.

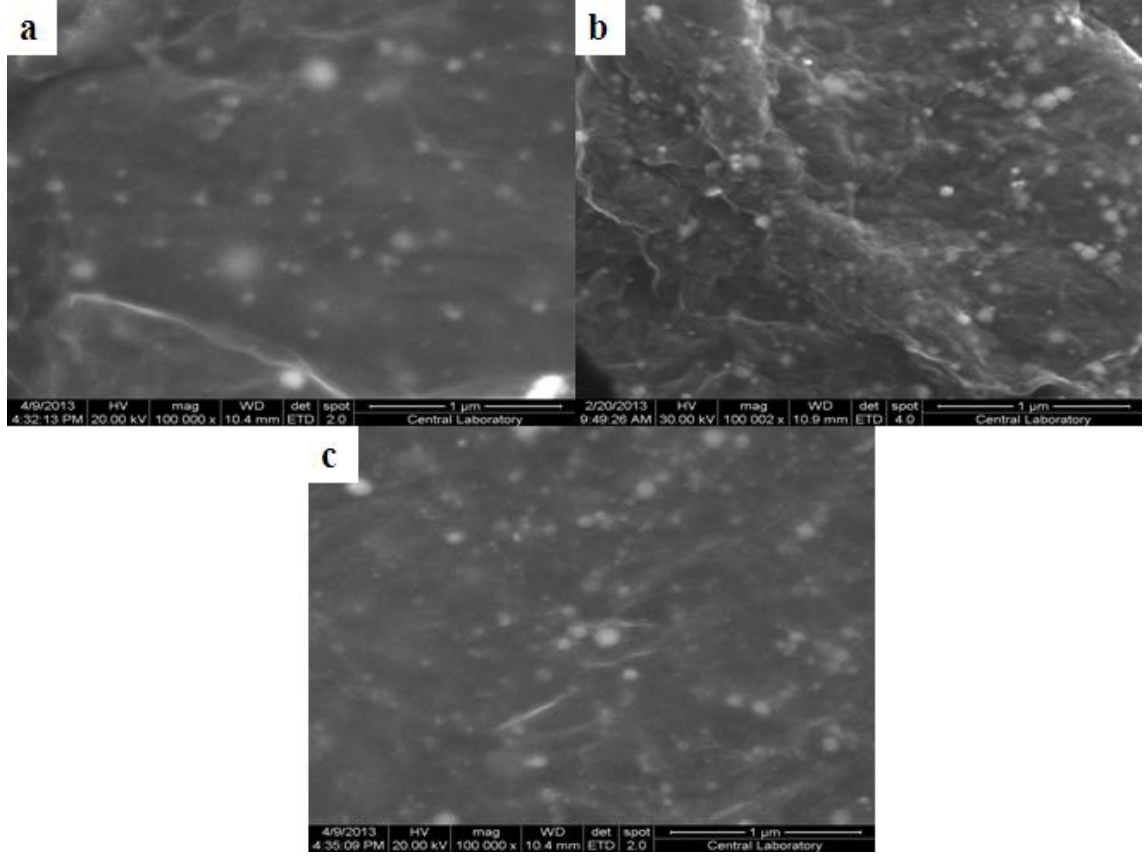


Şekil 5.27 $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ 1:1, 1:2, 1:4 ve 1:8 ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları

İndirgeyici miktarı düşük tutulduğunda $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ (1:1) gümüş nanotaneceklerine ait SPR bandının oluşmadığı bu nedenle gümüş nanotaneceklerinin bu koşullarda hazırlanamadığı gözlenmiştir. NaBH_4 miktarı arttırıldığında ($\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ (1:2)) merkezi 418 nm’de olan zayıf ve yayvan bir SPR bandı oluşmuştur. NaBH_4 miktarı $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ (1:4)’e yükseltildiğinde SPR bandının hem şiddeti artmış hem de dalga boyu aralığı azalmıştır. Bunların yanı sıra SPR bandının merkezi sola kaymıştır (396 nm). Bu durum daha küçük boyutlarda gümüş nanotaneceklerinin yüksek derişimlerde grafen nanotabakaları üzerinde çöktürüldüğünün göstergesidir. NaBH_4 miktarı daha fazla arttırıldığında ise ($\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ (1:8)) SPR bandının $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ (1:4) ile

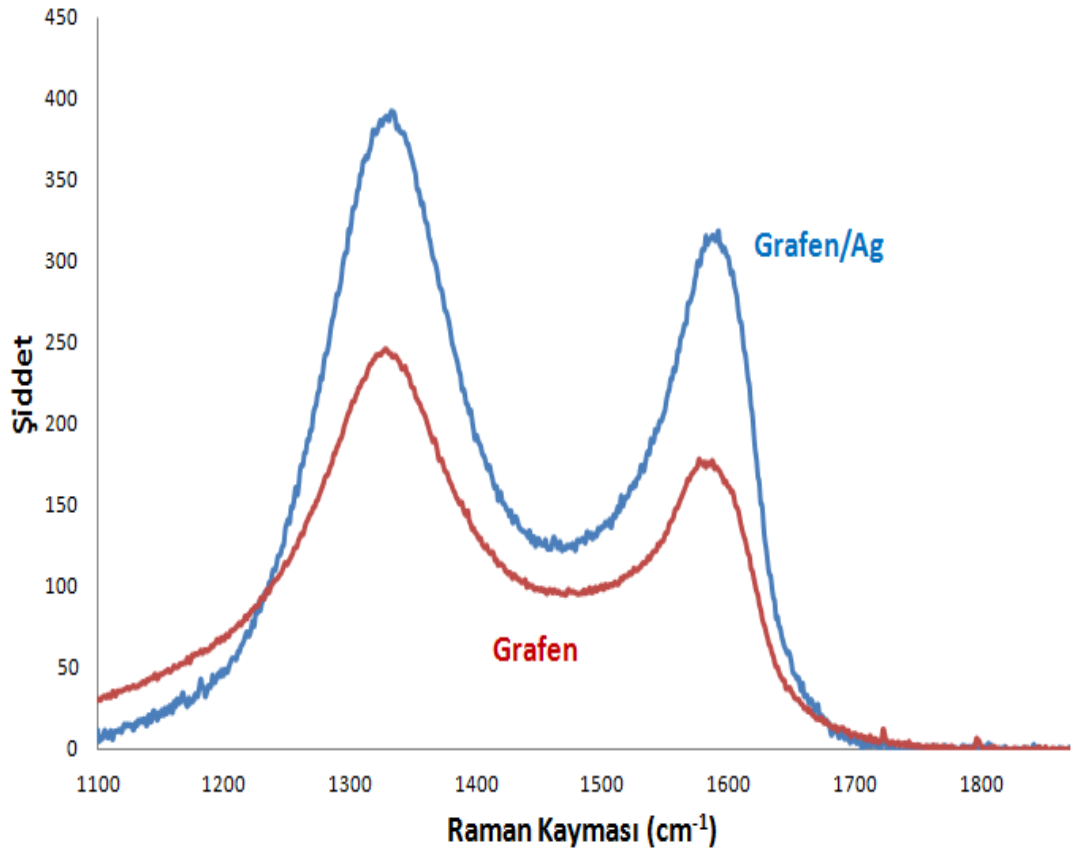
hazırlanan örneğe göre zayıfladığı ve merkezinin sağa kaydığı (415 nm) belirlenmiştir. Bu durum $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ (1:4) ile hazırlanan örneğe göre diğer koşullarda daha düşük derişimlerde daha büyük tanecik boyutlarına sahip gümüş nanotaneciklerinin hazırlandığının göstergesidir. Lee vd. 2010, yaptıkları çalışmada saf gümüş nanotanecik sentezine indirgeyici olarak kullanılan NaBH_4 miktarının etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada bu tez çalışmasına benzer şekilde düşük indirgeyici derişiminde $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ (2:1 ve 1:1) zayıf bir SPR bandı elde etmişlerdir. NaBH_4 miktarının artmasıyla $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ (1:2) SPR bandının şiddeti kayda değer şekilde artmıştır. $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ oranı 1:5'e düşürüldüğünde SPR bandı zayıflamaya başlamış ve NaBH_4 miktarı daha da arttırıldığında $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ (1:10) diğer tüm koşullara göre en zayıf SPR bandı elde edilmiştir.

Şekil 5.28'de farklı $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ oranları (1:2, 1:4, 1:8) ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. UV-görünür bölge spektrumu sonuçları ile uyumlu olarak $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ (1:4) ile hazırlanan nanokompozitte grafen nanotabakaları üzerinde diğer örneklere göre daha fazla gümüş nanotaneciğinin çöktürüldüğü belirlenmiştir.



Şekil 5.28 $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$: a. 1:2, b. 1:4, c. 1:8 ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitlerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.29’da grafen ve grafen/gümüş nanokompozitin Raman spektrumu verilmiştir. Grafen/gümüş nanokompozit örneğinde grafene ait pik şiddetlerinin önemli ölçüde artış gösterdiği gözlenmiştir. Pik şiddetindeki bu artışın nedeni plazmon rezonansının yanında, Ag nanotaneceklerinin yoğun yerel elektromanyetik alanı sonucu oluşan yüzey geliştirilmiş Raman saçılımıdır (SERS) (Li ve Liu 2010).

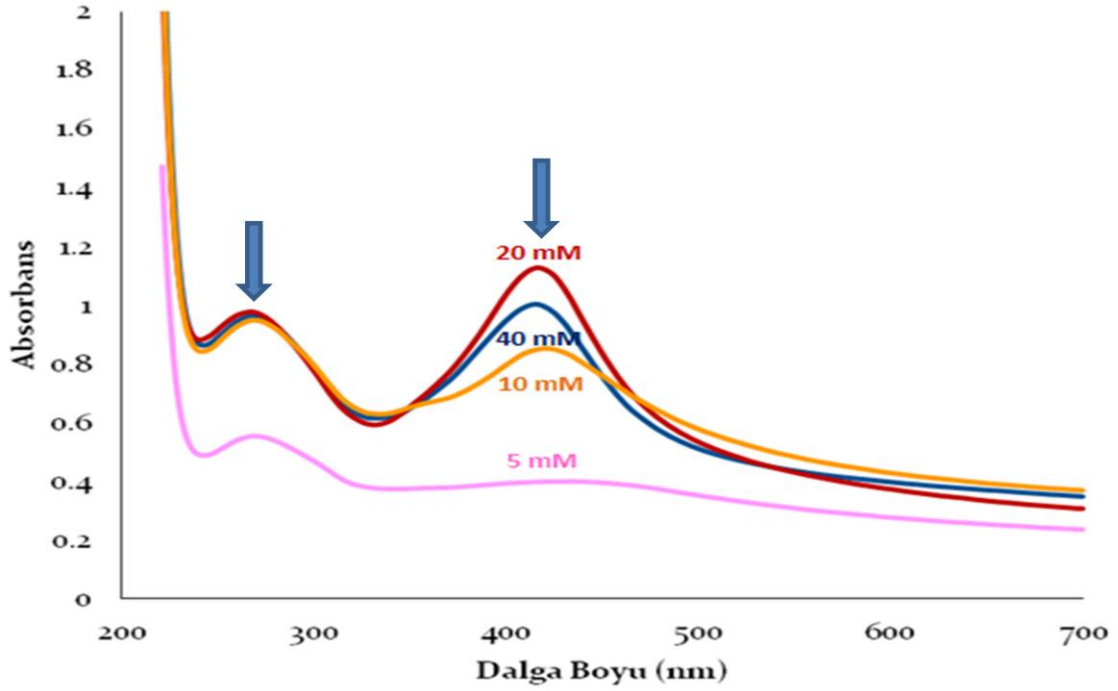


Şekil 5.29 Grafen ve grafen/gümüş nanokompozitinin (AgNO_3 /grafit oksit = 0.5, 20 mM AgNO_3 , 200 mM NaBH_4 , $\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ koşullarında hazırlanmış) Raman spektrumu

5.3.2 Eşanlı indirgeme yöntemi

Eşanlı indirgeme yönteminde, grafen oksite eklenen gümüş nitrat sulu çözeltisinin ve indirgeyici olarak kullanılan hidrazin hidrazın derişimlerinin nanokompozitin hazırlanması üzerine etkileri incelenmiştir. Yukarıda belirtilen koşullarda sentezlenmiş olan grafen oksit disperisyonu ortamına, gümüş nanotaneciklerin öncül tuzu olan gümüş nitrat eklenmiştir. Elde edilen bu karışımda grafen oksit ve gümüş nitrat, hidrazin hidratla eş anlı olarak indirgenmiştir. Karışıma eklenen hidrazin hidratın miktarı, grafen oksiti indirgemek için seçilen hidrazin hidrat/grafen oksitin (0,7 w/w) iki katı olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada öncelikli olarak AgNO_3/GO (0,5 w/w) oranında karışıma eklenen gümüş nitrat çözeltisinin derişiminin nanotanecik oluşumu üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun için farklı derişimlerde AgNO_3 (40-20-10-5 mM) çözeltileri ile

deneyler gerçekleştirilmiştir. Farklı AgNO_3 derişimleri ile hazırlanan grafen/gümüş nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları şekil 5.30'da gösterilmiştir.

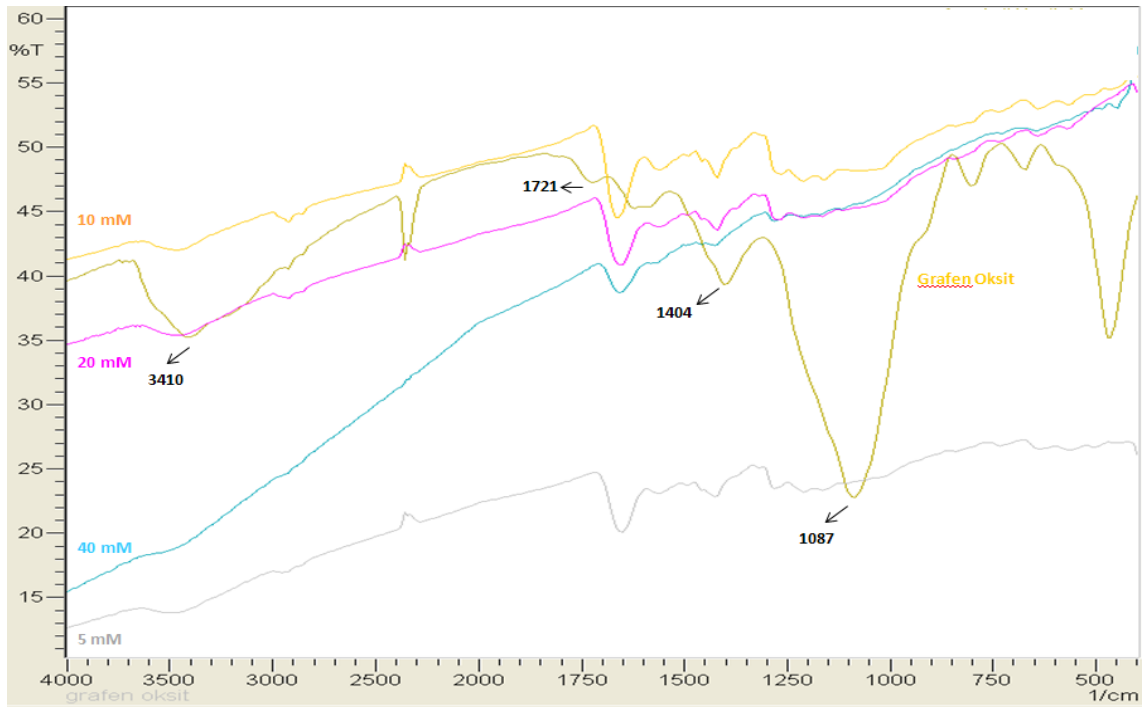


Şekil 5.30 40, 20 ve 10 mM AgNO_3 sulu çözeltileri ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları

40 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan örneğin UV görünür bölge spektrumunda gümüş nanotaneçiklerinin SPR bandı belirgin bir şekilde (416 nm) görülmektedir. AgNO_3 derişimi 20 mM'a düşürüldüğünde pik şiddeti artmışken pik merkezinde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum oluşan nanotaneçik derişiminin arttığının göstergesidir. Derişim daha da düşürüldüğünde (10 mM) SPR bandının yanında çözeltinin farklı boyut ve şekillerdeki gümüş nanotaneçiklerini içermesinden ileri gelen zayıf 350 nm bandı oluşmuştur. Ayrıca SPR merkezi 421 nm'ye kaymıştır. Derişim 5 mM'a düşürüldüğünde ise SPR bandı çok zayıflamış ve daha da sağa kaymıştır (434 nm). Bu durum bu derişimle hazırlanan kompozitte diğer derişimlere göre az sayıda ve daha büyük çapta nanotaneçiklerin oluştuğunu göstermektedir. Bunun yanında ardışık indirgeme yöntemine göre eşanlı indirgeme yöntemi ile hazırlanan örneklerin SPR bandlarının merkezlerinin daha sağda olduğu gözlenmiştir. Bu farklılık her iki yöntemde hazırlanan gümüş nanotaneçiklerinin boyutları, şekillerindeki farklılıklardan

olabileceği gibi grafen nanotabakalarının etkisi sonucu oluşan, gümüş nanotaneceklerinin dielektrik ortam ve elektron yoğunluklarındaki değişimden kaynaklanabilir (Li vd. 2010).

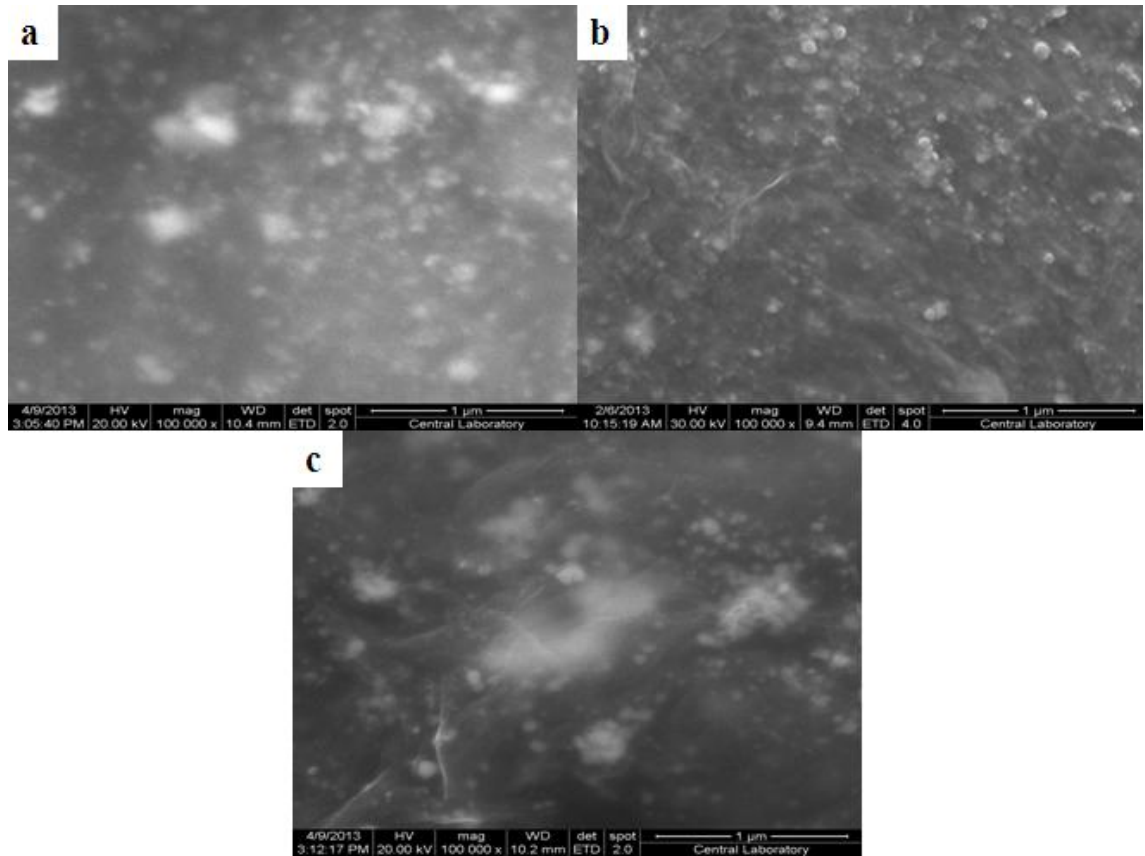
Eşanlı indirgeme yönteminin grafen oksitin indirgenmesi üzerine etkisi olup olmadığını anlamak amacıyla grafen/gümüş nanokompozit örneklerinin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen FTIR spektrumları şekil 5.31’de gösterilmiştir.



Şekil 5.31 Eşanlı indirgeme yönteminde 40-20-10 ve 5 mM AgNO_3 sulu çözeltileri ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitlerinin FTIR spektrumları

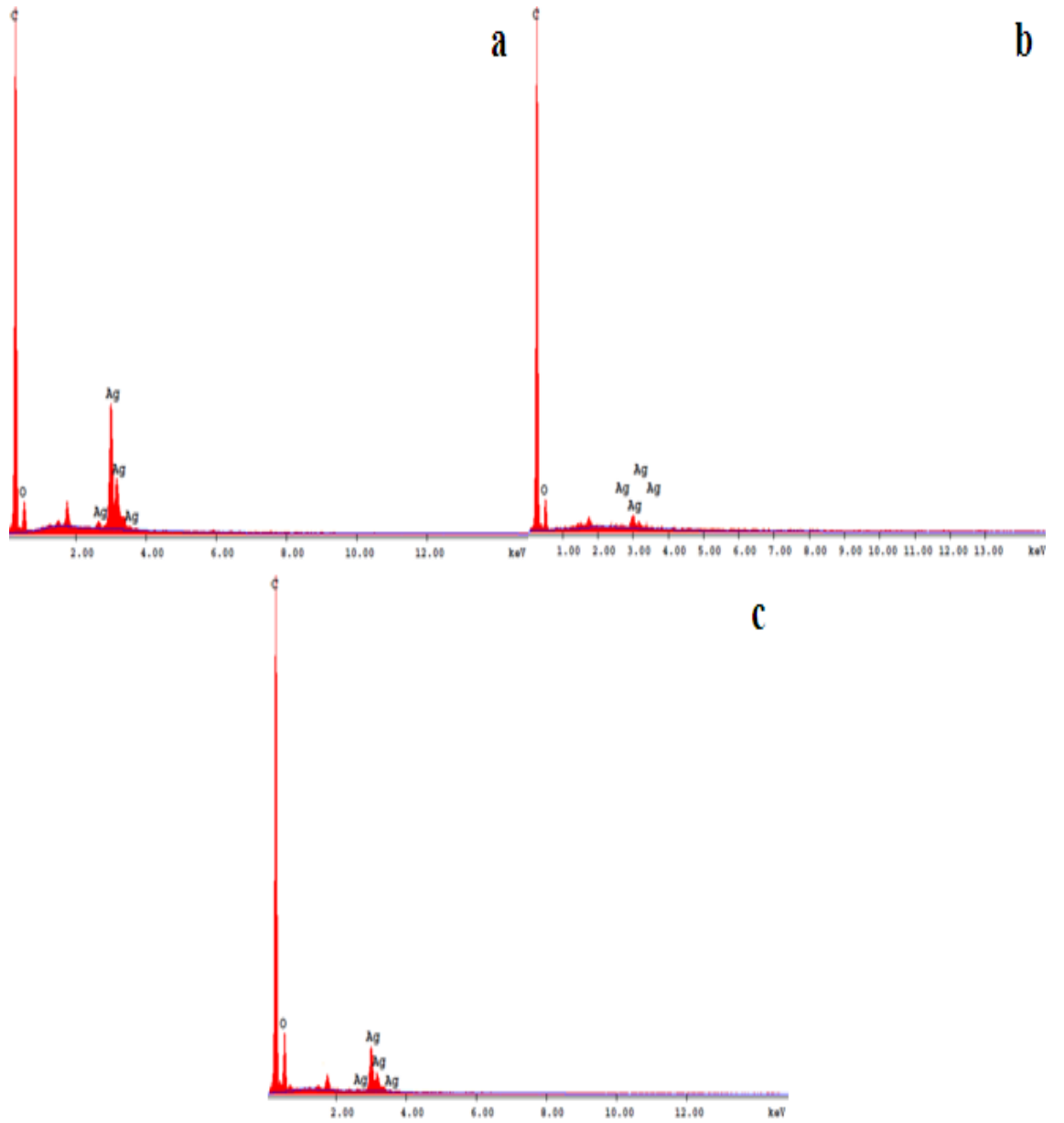
Eşanlı indirgeme yöntemiyle hazırlanan tüm grafen/gümüş nanotanecek örneklerinde grafen oksit yapısında bulunan oksijenli gruplara ait karakteristik piklerin önemli ölçüde giderildiği gözlenmiştir. FTIR spektrumu sonuçları UV-görünür bölge sonuçları ile beraber düşünüldüğünde hem gümüş nitratın hem de grafen oksitin hidrazin hidrat ile etkin bir şekilde indirgendikleri söylenebilir.

Eşanlı indirgeme yöntemi ile hazırlanan grafen/gümüş nanotanecek nanokompozitinin morfolojik yapısına, grafen dispersiyonu üzerine eklenen gümüş nitrat sulu çözeltisi derişiminin (40-20-10 mM) etkisini incelemek amacı ile SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 5.32). 10 mM AgNO_3 derişiminde aynı örneğin UV-görünür bölge spektrumundaki 350 nm bandının varlığı nedeniyle, tahmin edildiği gibi kompozit yapısının bazı yerlerinde taneciklerin aglomere olduğu (Şekil 5.32.c), bazı bölgelerinde homojen şekilde dağıldığı gözlenmiştir. Derişim 20 mM'a çıkarıldığında daha düşük derişimde gözlenen aglomeresyon olayının ortadan kalktığı ve taneciklerin grafen yüzeyinde tamamen dispers olduğu saptanmıştır (Şekil 5.32.b). AgNO_3 derişimi 40 mM'a çıkarıldığında, UV-görünür bölge spektrumundan elde edilen sonucun aksine gümüş nanotaneceklerinin kuvvetli bir şekilde aglomere olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.32.a).



Şekil 5.32.a. 40 mM AgNO_3 , b. 20 mM, c. 10 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitlerinin SEM görüntüleri (AgNO_3/GO 1:2)

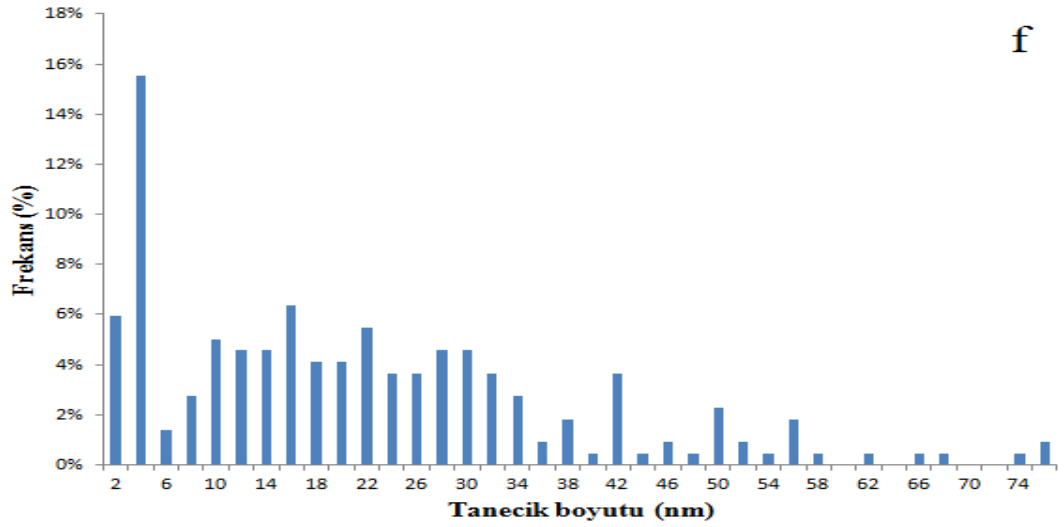
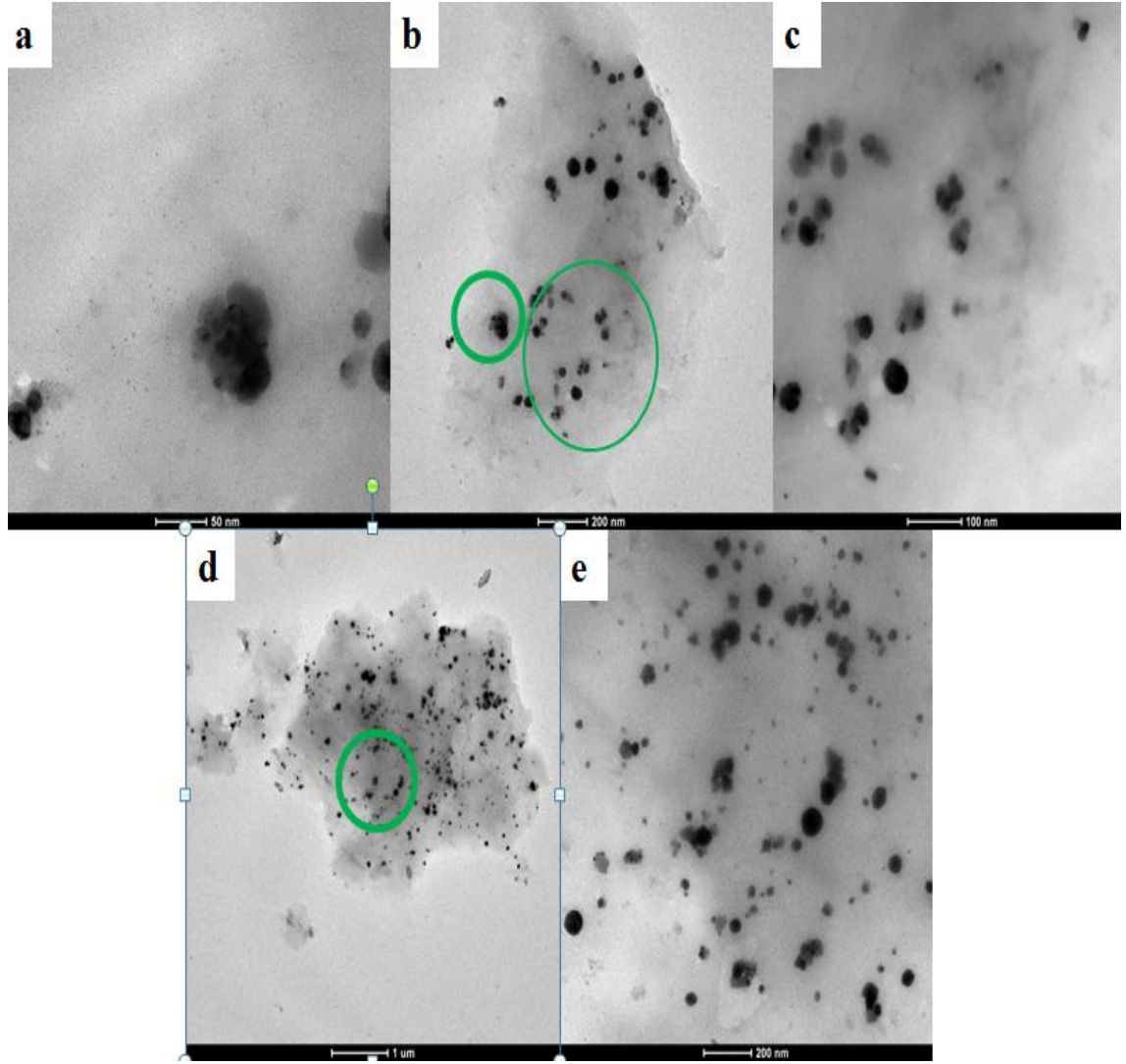
Şekil 5.33'de 40, 20 ve 10 mM AgNO_3 derişimlerinde çözeltiler kullanılarak eşanlı indirgeme yöntemi ile sentezlenen grafen/gümüş nanokompozit örneklerinin EDS grafiğı gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar SEM analizlerinde grafen nanotabakaları üzerinde görülen taneciklerin gümüş atomlarından oluştuğunu, grafen nanotabakaları ile gümüş nanotaneciklerinin başarılı bir şekilde etkileştirilerek ardışık indirgenme yönteminde olduğu gibi eşanlı indirgeme yöntemi ile de Grafen/Ag nanokompozitinin başarıyla sentezlendiğini göstermiştir.



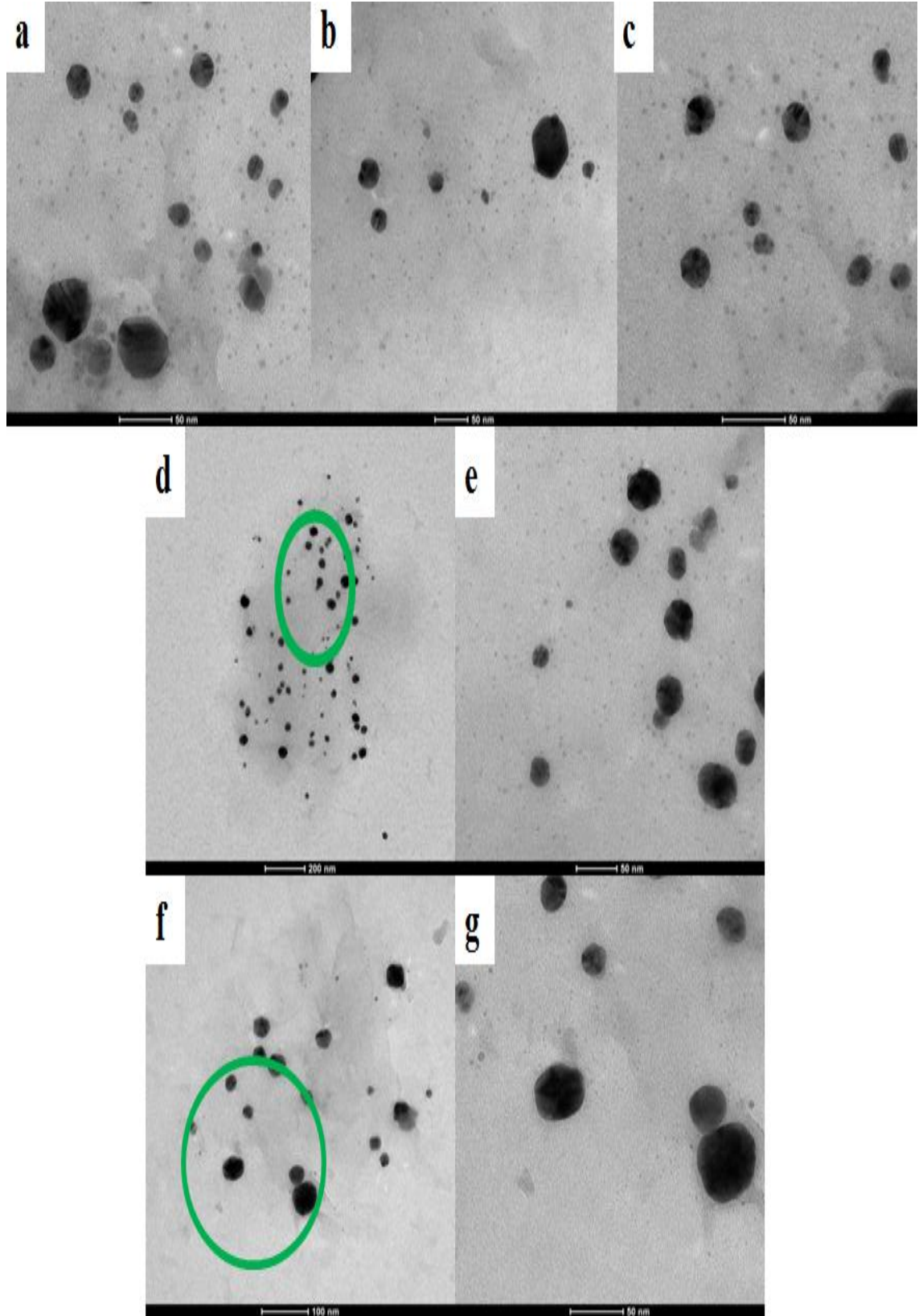
Şekil 5.33.a. 40 mM, b. 20 mM, c. 10 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin EDS grafikleri

Şekil 5.34’de 40 mM AgNO₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri ve gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı verilmiştir. Hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin yaklaşık % 21’lik fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 2-4 nm aralığındadır. Bunun yanında ortalama tanecik boyutu 4-34 nm arasında olan gümüş nanotaneciklerinin yaklaşık % 61’lik kısmından oluşan bir diğer fraksiyonun da oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 5.34.f).

Şekil 5.35’de 20 mM AgNO₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri verilmiştir. Eşanlı indirgeme yöntemine göre 20 mM AgNO₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin morfolojik yapısı, ardışık indirgeme yöntemine göre AgNO₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin morfolojik yapısı ile benzerlik göstermektedir. Her iki yöntemde de grafen nanotabakalarının yüzeylerinin küçük boyutlu gümüş nanotanecikleri tarafından tamamen kaplandığı belirlenmiştir.

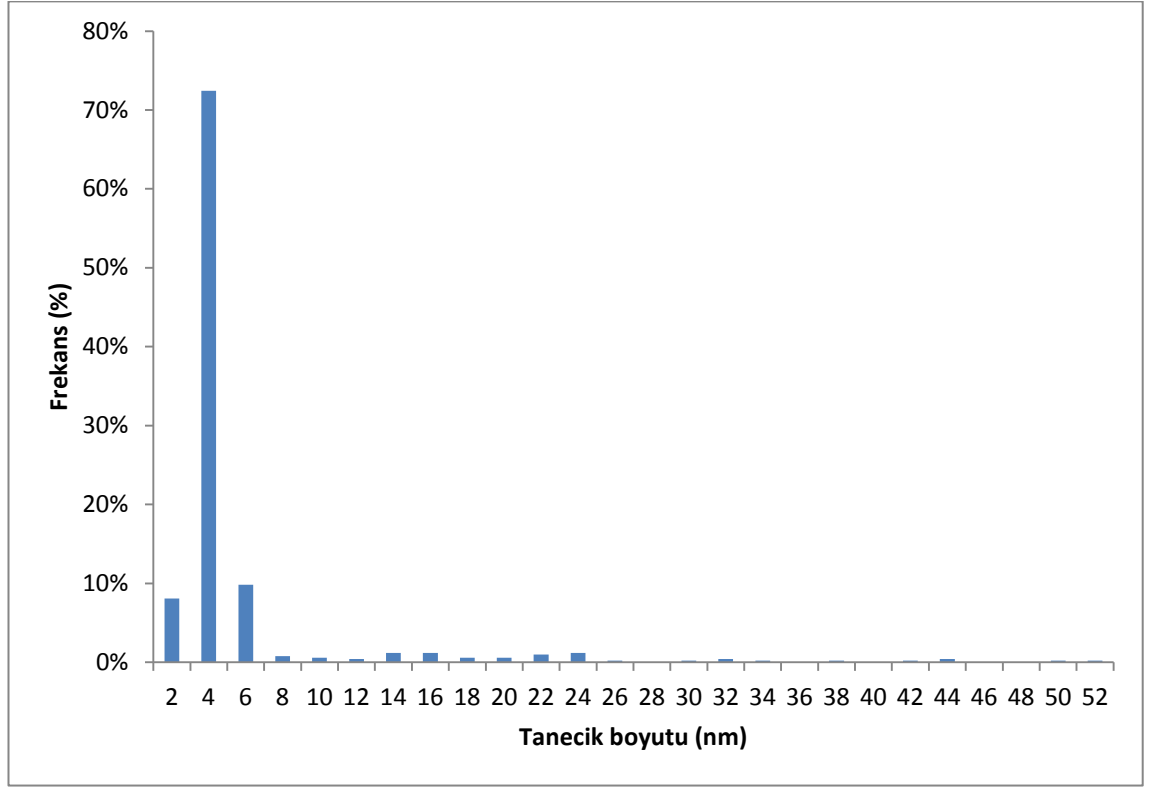


Şekil 5.34.a,b,c,d,e. 40 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO_3/GO 1:2), f. gümüş nanotaneceklerinin tanecik boyut dağılımı



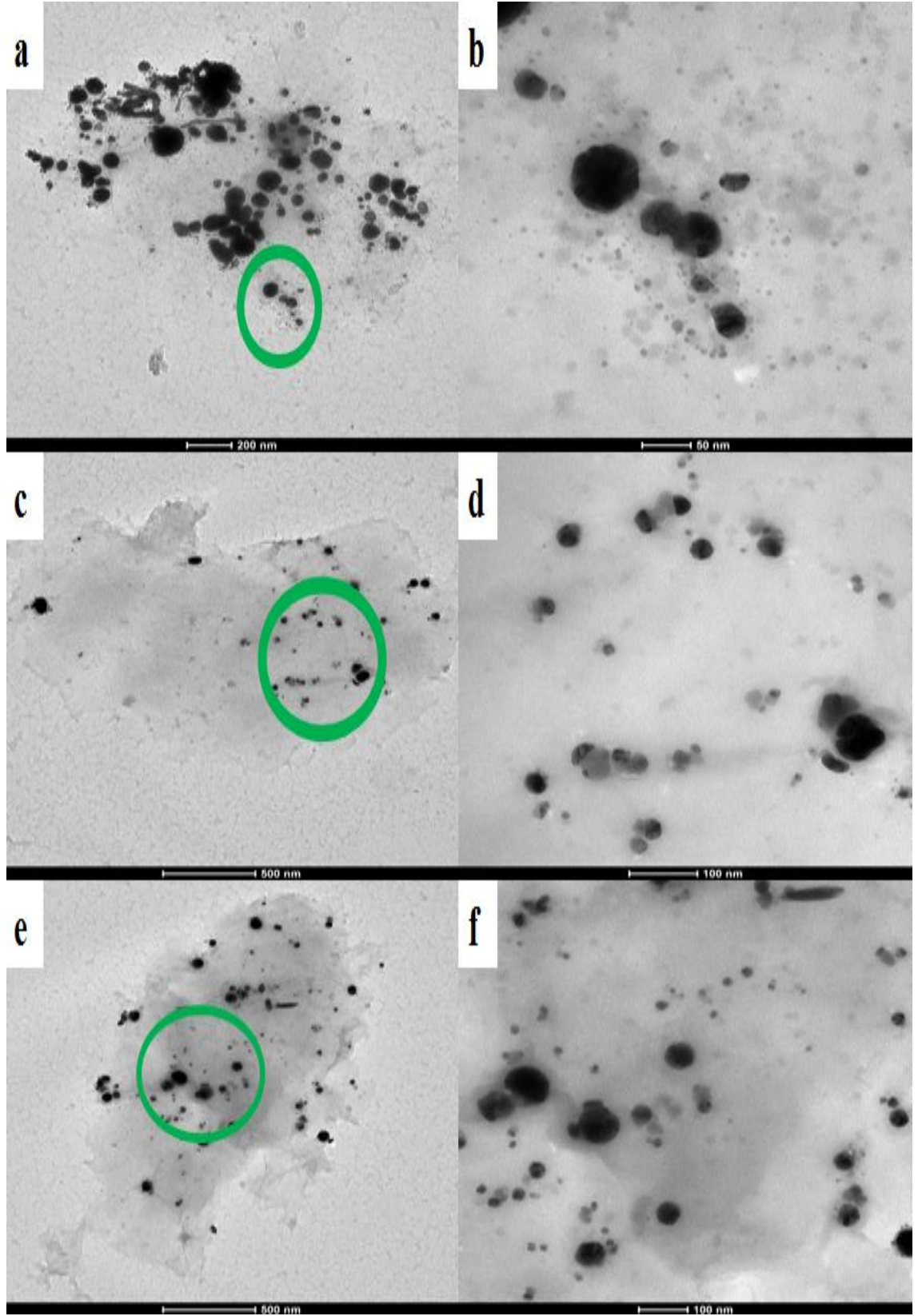
Şekil 5.35.a,b,c,d,e,f,g. 20 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO_3/GO 1:2)

Şekil 5.36'da 20 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinde gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı verilmiştir. Hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin yaklaşık % 90'lık fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 2-6 nm aralığındadır.



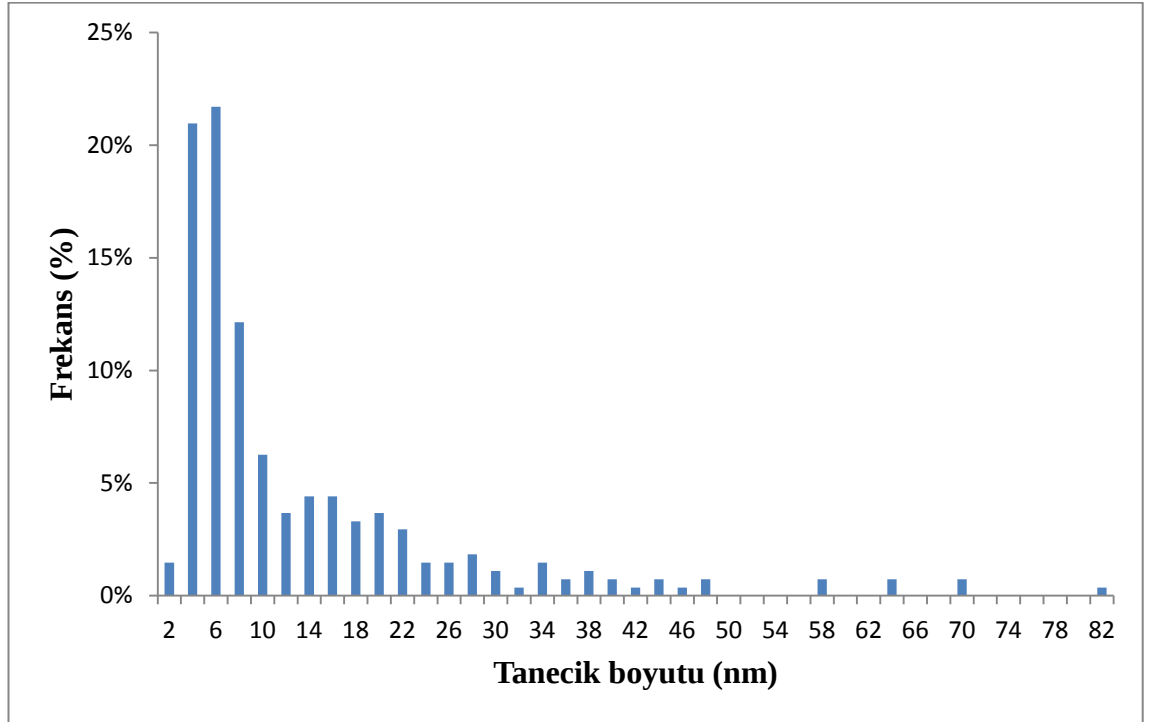
Şekil 5.36 20 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinde gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı

Şekil 5.37'de 10 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri verilmiştir. Hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin ortalama tanecik boyutunun 20 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitine göre arttığı gözlenmiştir.

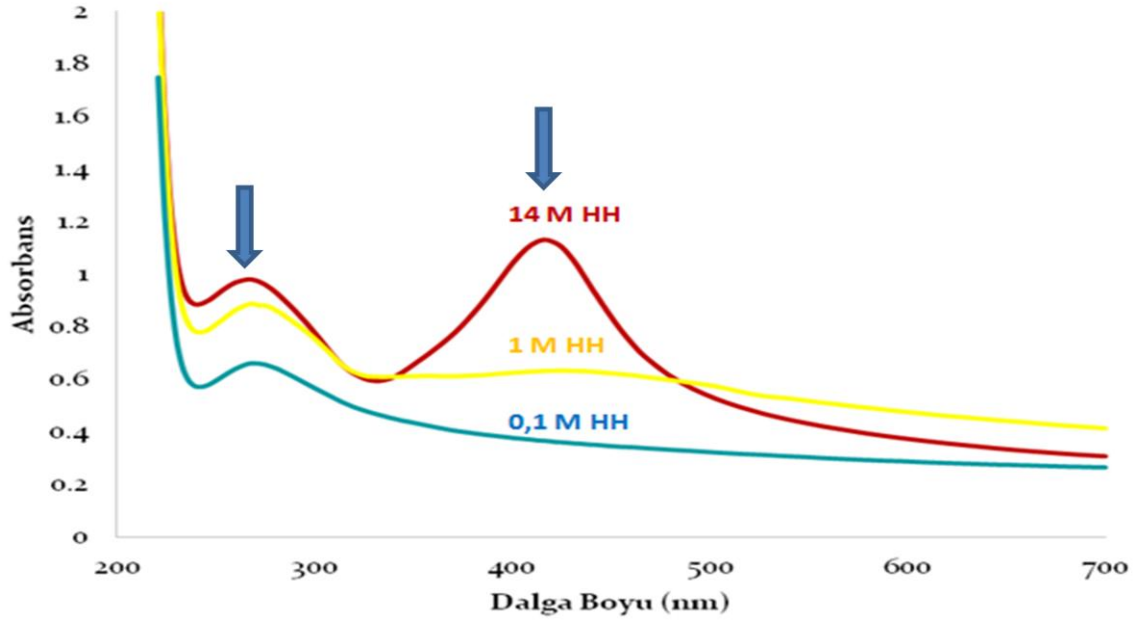


Şekil 5.37.a,b,c,d,e,f,g. 10 mM AgNO_3 çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinin TEM görüntüleri (AgNO_3/GO 1:2)

Şekil 5.38’de 10 mM AgNO₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinde gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı verilmiştir. Hazırlanan gümüş nanotaneciklerinin yaklaşık % 83’lük fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 4-22 nm aralığındadır. Elde edilen bulgulardan, hem çok yüksek oranda küçük boyutlara sahip gümüş nanotaneciklerden oluşması hem de hazırlanan nanotaneciklerin tanecik boyut dağılımının dar bir aralıkta olması nedeniyle AgNO₃ için 20 mM en uygun derişim olarak belirlenmiştir.



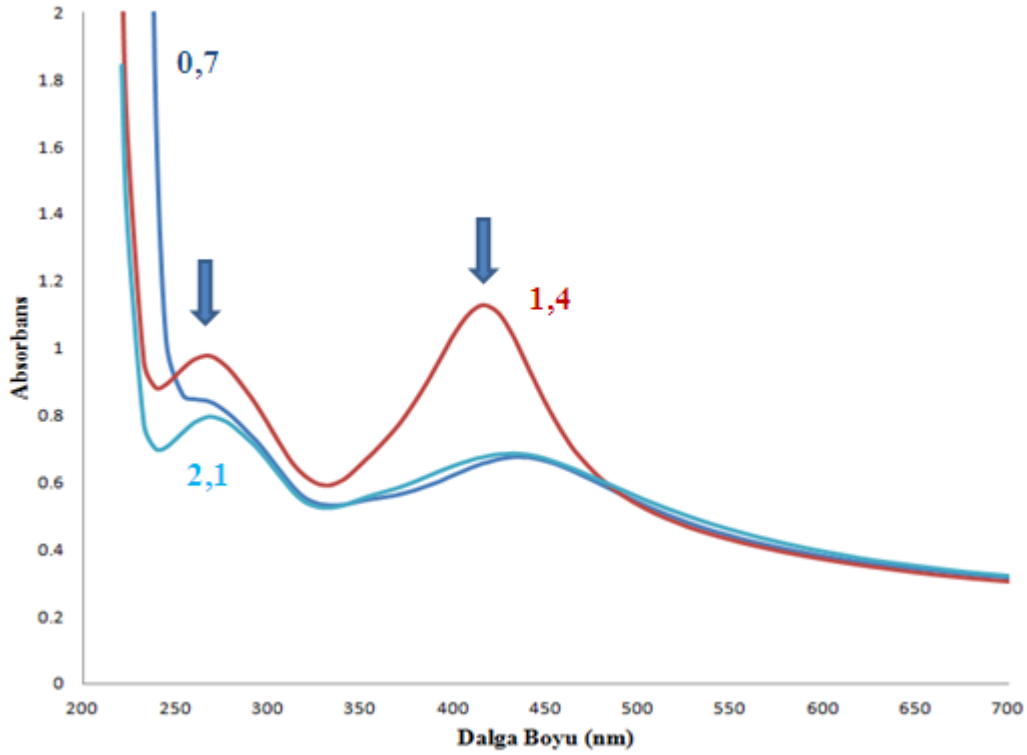
Şekil 5.38 10 mM AgNO₃ çözeltisi ile hazırlanan Grafen/Ag nanokompozitinde gümüş nanotaneciklerinin tanecik boyut dağılımı



Şekil 5.39 (14, 1 ve 0,1 M) hidrazin hidrat sulu çözeltileri ile hazırlanan Ag/Grafen nanokompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları (hidrazin hidrat/grafen oksit: 1.4 (w/w))

Eşanlı indirgeme yönteminde hidrazin hidrat derişiminin gümüş nanotaneceklerinin oluşumu üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, farklı hidrazin hidrat derişimleri uygulanarak grafen/gümüş nanokompozit yapısı hazırlanmıştır. Elde edilen yapıların UV-görünür bölge spektrumları şekil 5.39’da gösterilmiştir. Düşük hidrazin hidrat (0,1 M) derişimlerinde gümüş nanotaneceklerine ait SPR bandı gözlenmemiştir. Bu durum bu koşullarda nanotanecek oluşumunun olmadığını göstergesidir. Derişim 1 M’a arttırıldığında ise gümüş nanotaneceklerine ait zayıf SPR bandı oluşmuştur. Bandın çok zayıf olması çok az sayıda nanotanecek oluştuğunu ifade etmektedir. Hidrazin hidrat derişimi 14 M’a yükseltildiğinde ise SPR bandının şiddetli ve belirgin bir şekilde oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum en çok nanotaneceğin bu derişimde sentezlendiğinin göstergesidir. Süreli yayınlarda hidrazin hidrat derişiminin grafen/gümüş nanokompozitinin hazırlanması üzerine etkisi konusunda bulguya rastlanmamıştır.

Eşanlı indirgeme yönteminde hidrazin hidrat miktarının gümüş nanotaneceklerinin oluşumunu üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, farklı hidrazin hidrat miktarları (hidrazin hidrat / grafit oksit (0,7–1,4–2,1 w/w)) uygulanarak grafen/gümüş nanokompozit yapısı hazırlanmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin UV-görünür bölge spektrumları şekil 5.40’da gösterilmiştir.



Şekil 5.40 Farklı hidrazin hidrat miktarları (hidrazin hidrat / grafit oksit (0,7–1,4–2,1 w/w)) ile hazırlanan grafen/gümüş nanokompozitinin UV-görünür bölge spektrumları

Grafen oksitin indirgenmesi yolu ile grafen elde edilmesi aşamasında en uygun indirgeyici miktarı olarak seçilen (hidrazin hidrat / grafit oksit = 0,7) koşulunda grafen nanotabakalarına ait karakteristik absorpsiyon pikinin oluşmadığı gözlenmiştir. Bu durum grafen oksitin grafene yeterince indirgenemediğinin göstergesidir. Ayrıca bu koşulda merkezi 435 nm’de olan gümüş nanotaneceklerine ait SPR bandı gözlenmiştir. Bu nedenle hidrazin miktarının artırılması yoluyla grafen oksitin daha etkin bir şekilde indirgenmesi gerekmektedir. Bu amaçla hidrazin hidrat miktarı (hidrazin hidrat / grafit oksit = 1,4) arttırılmıştır. Bu koşulda grafen nanotabakalarına ait absorpsiyon bandı

belirgin bir şekilde edilmiştir. Ayrıca gümüş nanotaneceklerinin SPR bandı hem sola kaymıştır hem de şiddeti kayda değer ölçüde artış göstermiştir. Bu durum hem gümüş nanotaneceklerinin tanecik boyutunun azalmasının hem de nanotanecek derişimi artışının göstergesidir. Hidrazin hidrat miktarı daha da arttırıldığı zaman, ardışık indirgeme yönteminde NaBH₄ miktarının etkisi ile benzer bir şekilde, SPR bandı zayıflamış ve merkezi sağa kaymıştır (435 nm). Süreli yayınlarda hidrazin hidrat miktarının grafen/gümüş nanokompozitinin hazırlanması üzerine etkisi konusunda bulguya rastlanmamıştır.

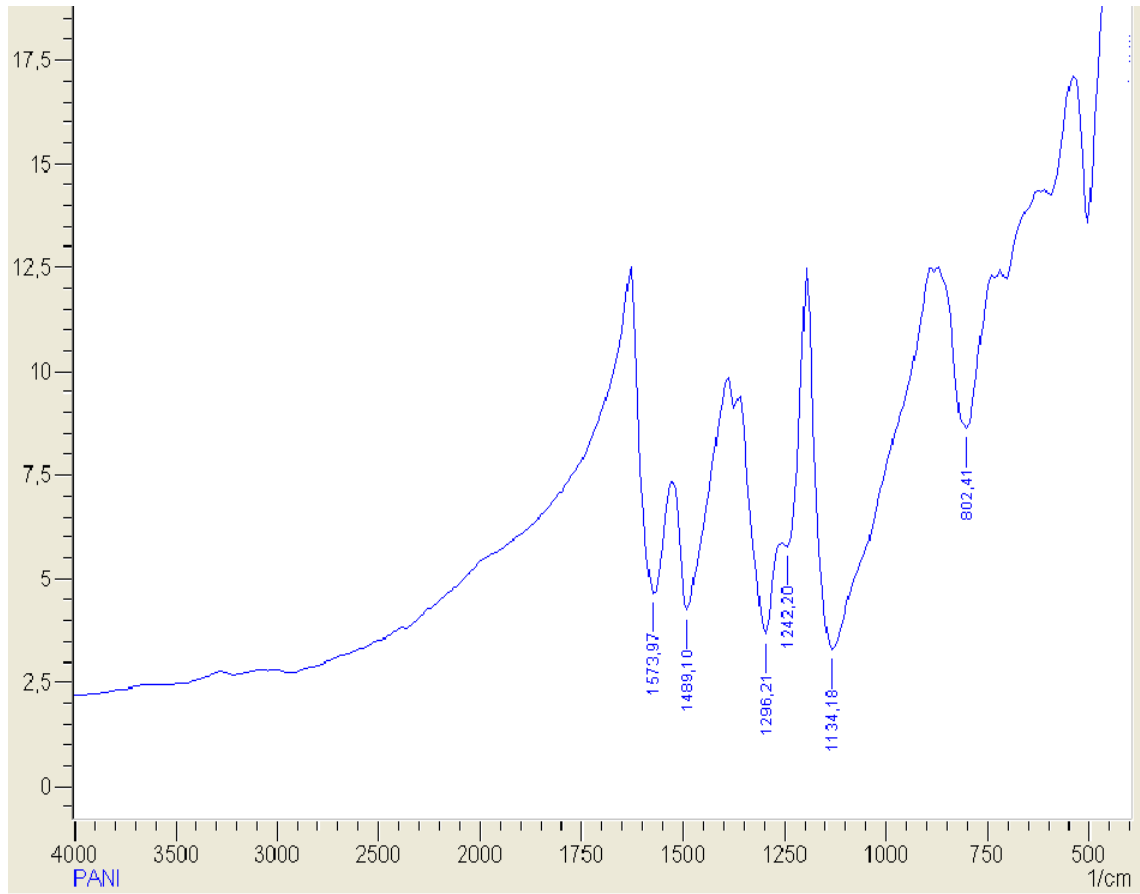
5.4 Polianilin Sentezi

Polianilin sentezinde, tepkimeye giren anilin monomerinden elde edilen polimer miktarı temel alınarak verim hesaplanmıştır. Çizelge 5.1’de polianilin üretimi için yapılan deneyler ve elde edilen verim değerleri verilmiştir. Yapılan çalışmalarda polianilin verimi yaklaşık % 23 olarak hesaplanmıştır. Zhou vd. (2010), bu tez çalışmasına benzer koşullarda saf polianilin üretmişlerdir ve polianilin sentezinde % 27 verim elde etmişlerdir.

Çizelge 5.1 Polianilin sentezi deneyleri ve elde edilen verim değerleri

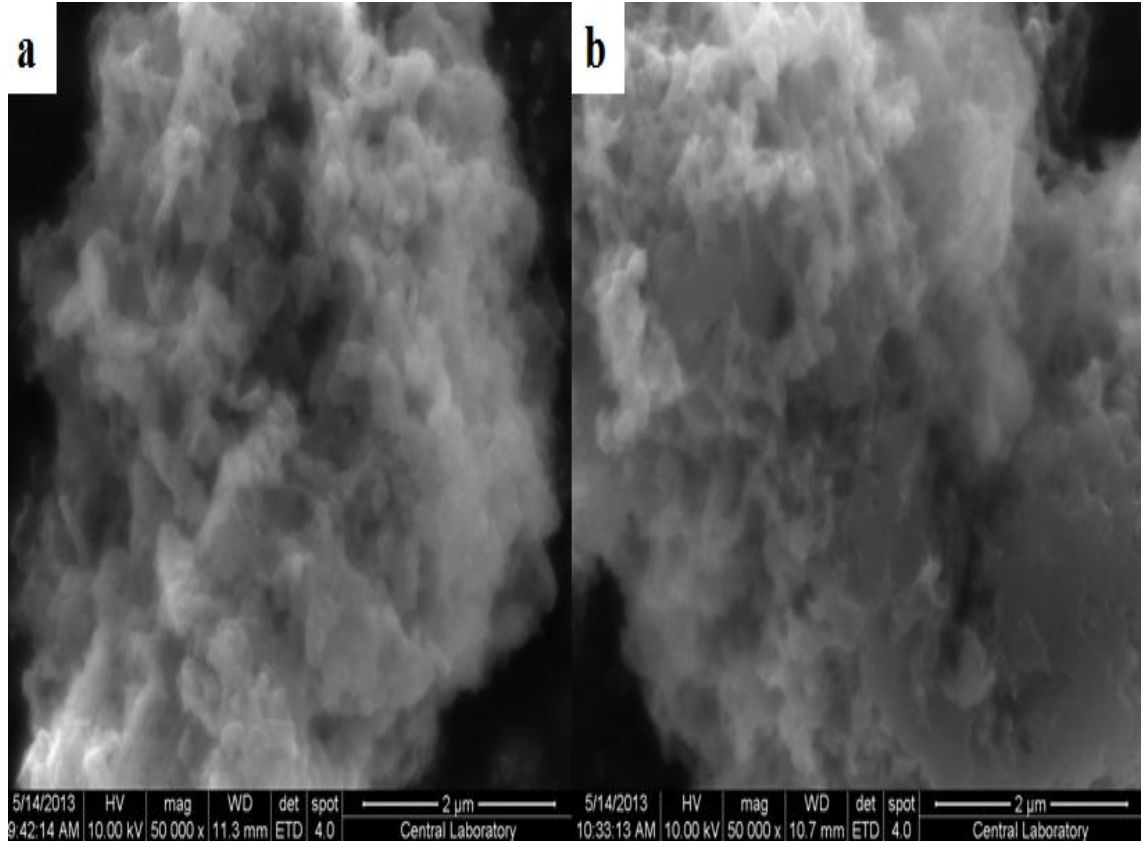
Deney	Polianilin verimi
Örnek 1	22,78 %
Örnek 2	22,42 %
Örnek 3	24,34 %
Örnek 4	22,10 %
Örnek 5	23,54 %

Şekil 5.41’de polianilin örneğinin FTIR spektrumu verilmiştir. Saf polianilin örneğinin FTIR spektrumunda 1574 cm^{-1} kinon halka deformasyonu, 1489 cm^{-1} benzenoid halka deformasyonu, 1296 cm^{-1} , C-N gerilme titreşimi, 1242 cm^{-1} , C-N⁺ gerilme titreşimi, 1134 cm^{-1} , -NH⁺= geirlme titreşimi ve 802 cm^{-1} , C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi olarak ifade edilmektedir (Zhou vd. 2010). Polianilin yapısına ait bu karakteristik piklerin belirgin şekilde varlığı yapılan çalışmada polianilinin başarıyla sentezlendiğinin göstergesidir.



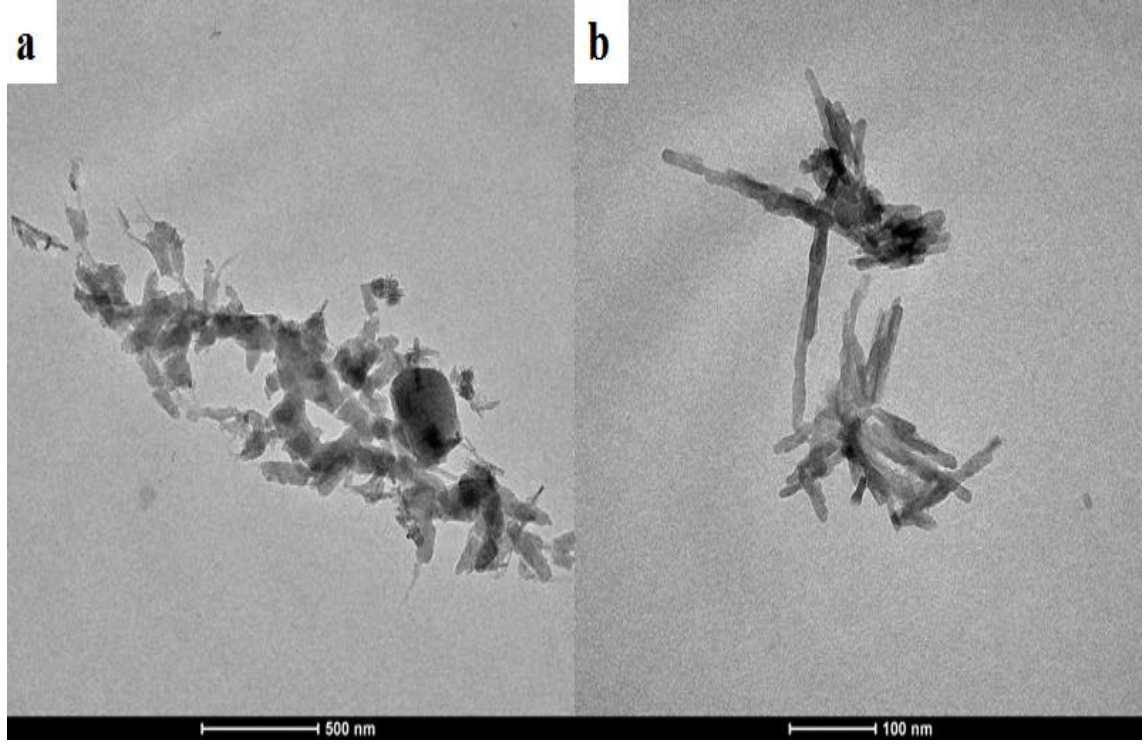
Şekil 5.41 Polianilin örneğinin FTIR spektrumu

Şekil 5.42’de hazırlanan saf polianilin örneğinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri saf polianilin örneğinin genel anlamda birkaç yüz nanometre uzunlukta ve 50-60 nm çapta lifsi yapılardan oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 5.42 Saf polianilin örneğinin SEM görüntüleri

Şekil 5.43’de saf polianilin örneğinin TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntülerinde SEM görüntülerinde olduğu gibi lifsi yapıdaki polimer yapısı görülmektedir. Literatürde pek çok çalışma, benzer şekilde hazırlanan saf polianilin örneklerinin bu tez çalışmasındakine benzer morfolojik yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.43 Saf polianilin örneğinin TEM görüntüleri

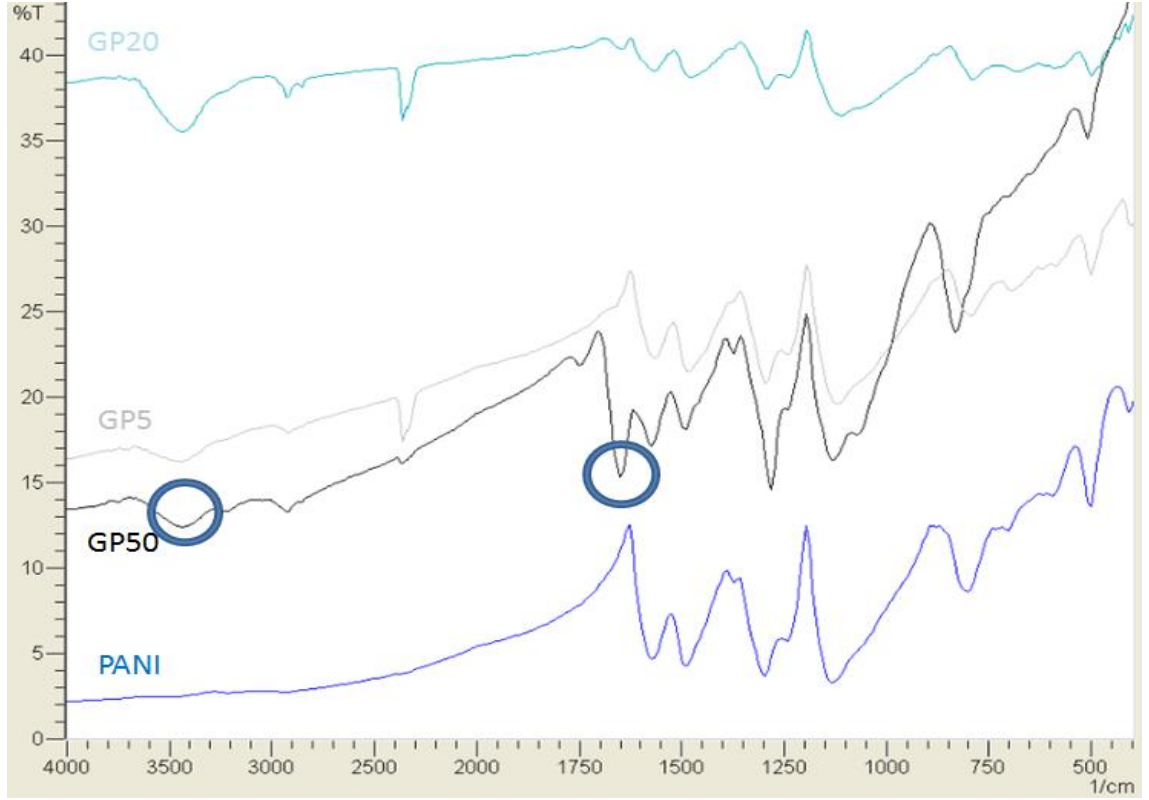
5.5 Grafen/Polianilin Nanokompozitinin Sentezi

Grafen/polianilin nanokompozitinin sentezinde kompozit bileşimindeki değişimlerin nanokompozitin yapı ve morfolojisi üzerine etkileri incelenmiştir. Çizelge 5.2’de hazırlanan nanokompozit örneklerinin bileşimleri ve nanokompozit sentezinde elde edilen polianilin verimi değerleri verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi kompozit bileşimindeki grafen miktarının artması ile polianilin verimi azalma göstermiştir. Nanokompozit sentezinde grafen içeriğinin artması sulu çözeltideki grafen derişiminin çok yüksek seviyelere çıkmasına ve buna bağlı olarak grafen tabakalarının yeniden kararlı bir şekilde dispers olmasına engel olmaktadır. Bu nedenle grafenin ve buna paralel olarak anilin monomeri ve başlatıcının sulu çözelti içerisindeki derişimleri kademeli olarak azaltılmıştır. Derişimdeki bu azalma nedeniyle polianilin verimi de azalma göstermiştir.

Çizelge 5.2 Grafen/polianilin nanokompozit örneklerinin bileşimleri ve nanokompozit sentezinde elde edilen polianilin verimi

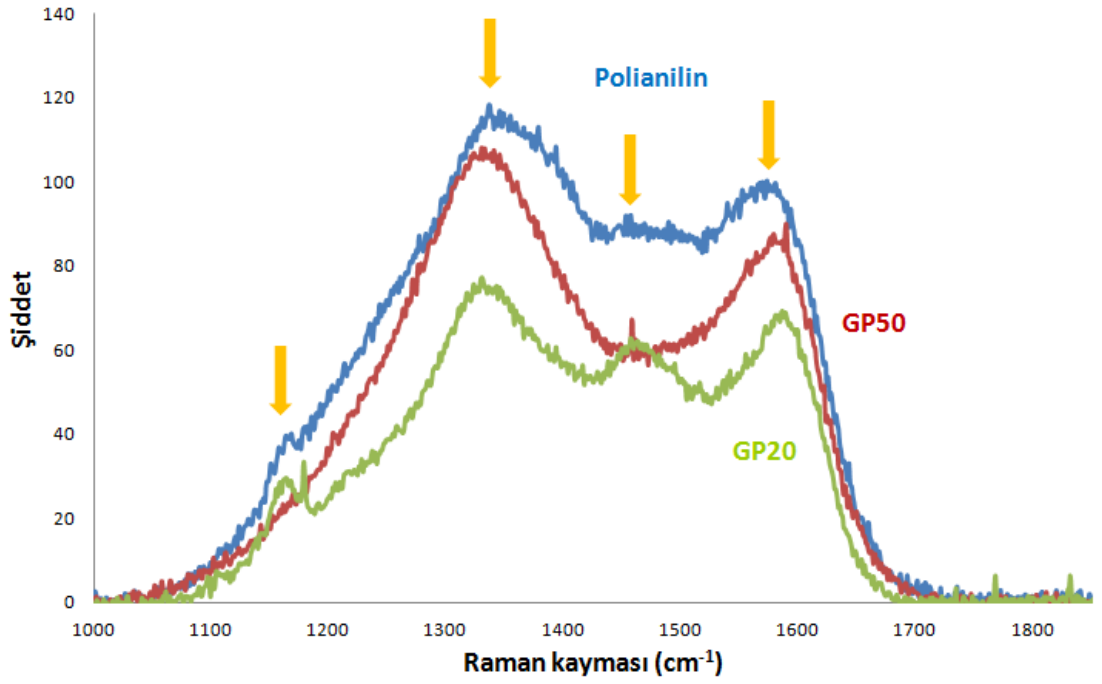
	Kompozit Bileşimi		Polianilin verimi
	Grafen	Polianilin	
GP5	5,19 %	94,81 %	22,03 %
GP10	10,16 %	89,84 %	22,55 %
GP15	16,07 %	83,93 %	19,40 %
GP20	22,89 %	77,11 %	19,28 %
GP50	53,76 %	46,23 %	15,30 %

Şekil 5.44’de saf polianilin, GP5, GP20 ve GP50 örneklerinin FTIR spektrumu verilmiştir. Tüm nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumunda saf polianilin örneklerine ait karakteristik pikler belirgin şekilde görülmektedir. Bu durum grafen nanotabakalarının polianilin ile kaplandığının göstergesidir. Bunun yanı sıra 1650 cm^{-1} ’de görülen aromatik C=C bağına ait pik ve grafen oksitin indirgenmesinden kalan 3450 cm^{-1} merkezli indirgenmiş grafen oksite özgü pikler kompozit yapısı içerisinde hem grafenin hem de polianilinin bulunduğu bir başka göstergesidir.



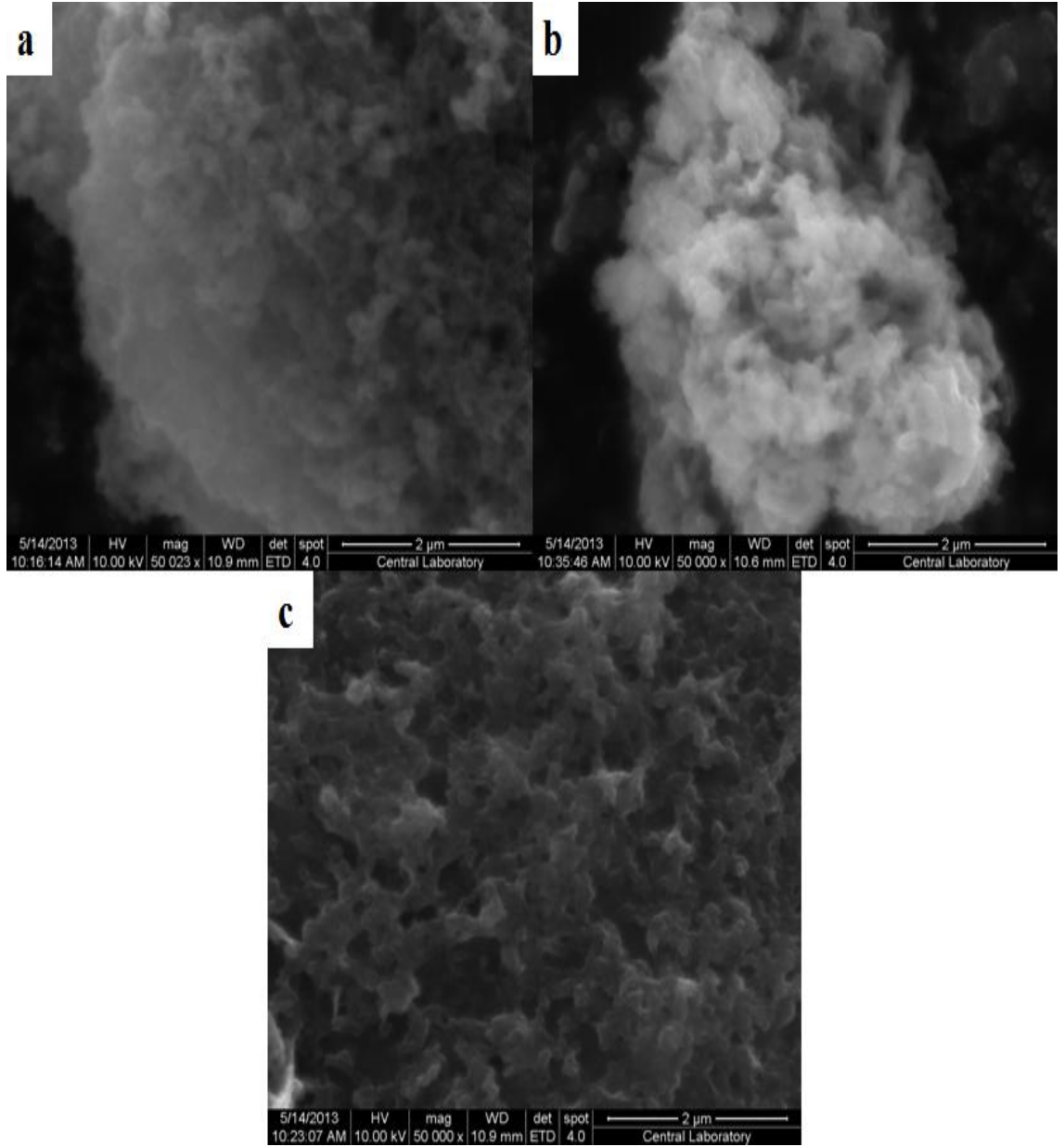
Şekil 5.44 Saf polianilin, GP5, GP20 ve GP50 örneklerinin FTIR spektrumu

Şekil 5.45’de saf polianilin, GP20 ve GP50’ye ait Raman spektrumları verilmiştir. Saf polianilinin raman spektrumunda 1167 cm^{-1} , kinon halkasının C-H eğilme titreşimi, 1345 cm^{-1} , C-N⁺ gerilme titreşimi, 1457 cm^{-1} , C=N gerilme titreşimi ve 1573 cm^{-1} , kinon halkasının C=C gerilme titreşimi olarak ifade edilmiştir. Bu spesifik bandların varlığı saf polianilin yapısının başarıyla sentezlendiğini göstermektedir. Grafen/Polianilin nanokompozit örneklerinde ise D ve G bandlarının yanı sıra polianiline özgü C-H ve C-N⁺ bandlarının varlığı gözlenmektedir. Bunun yanında saf polianilin ile karşılaştırıldığında C-N⁺ gerilme titreşiminin grafen nanotabakaları ve anilin arasında gerçekleşen π - π^* elektron etkileşiminin sonucu daha düşük dalga boylarına (GP20 (1329 cm^{-1}) GP50 (1330 cm^{-1})) kaydığı belirlenmiştir. Bu nedenlerden dolayı polianilinin grafen tabakaları üzerinde olduğu düşünülmektedir (Yan vd. 2010, Wang ve Zhuo 2012).



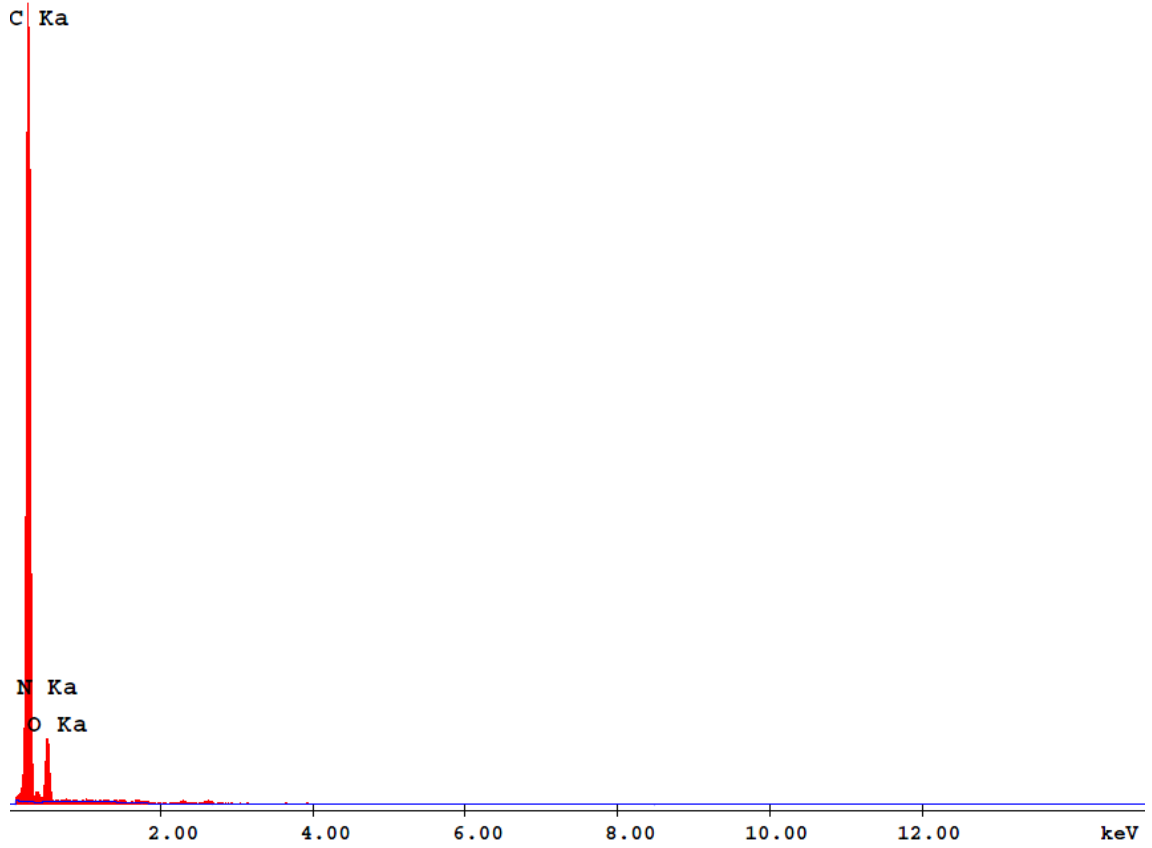
Şekil 5.45 Saf polianilin, GP20 ve GP50 örneklerinin Raman spektrumu

Şekil 5.46'da GP5, GP10 ve GP20 örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Her üç örneğin de SEM görüntüsü morfolojik açıdan saf polianiline (Şekil 5.42) benzemektedir. Bu durumun nedeni olarak düşük grafen oranlarında grafen nanotabakalarının yüzeylerinin tamamen polianilinle kaplanmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



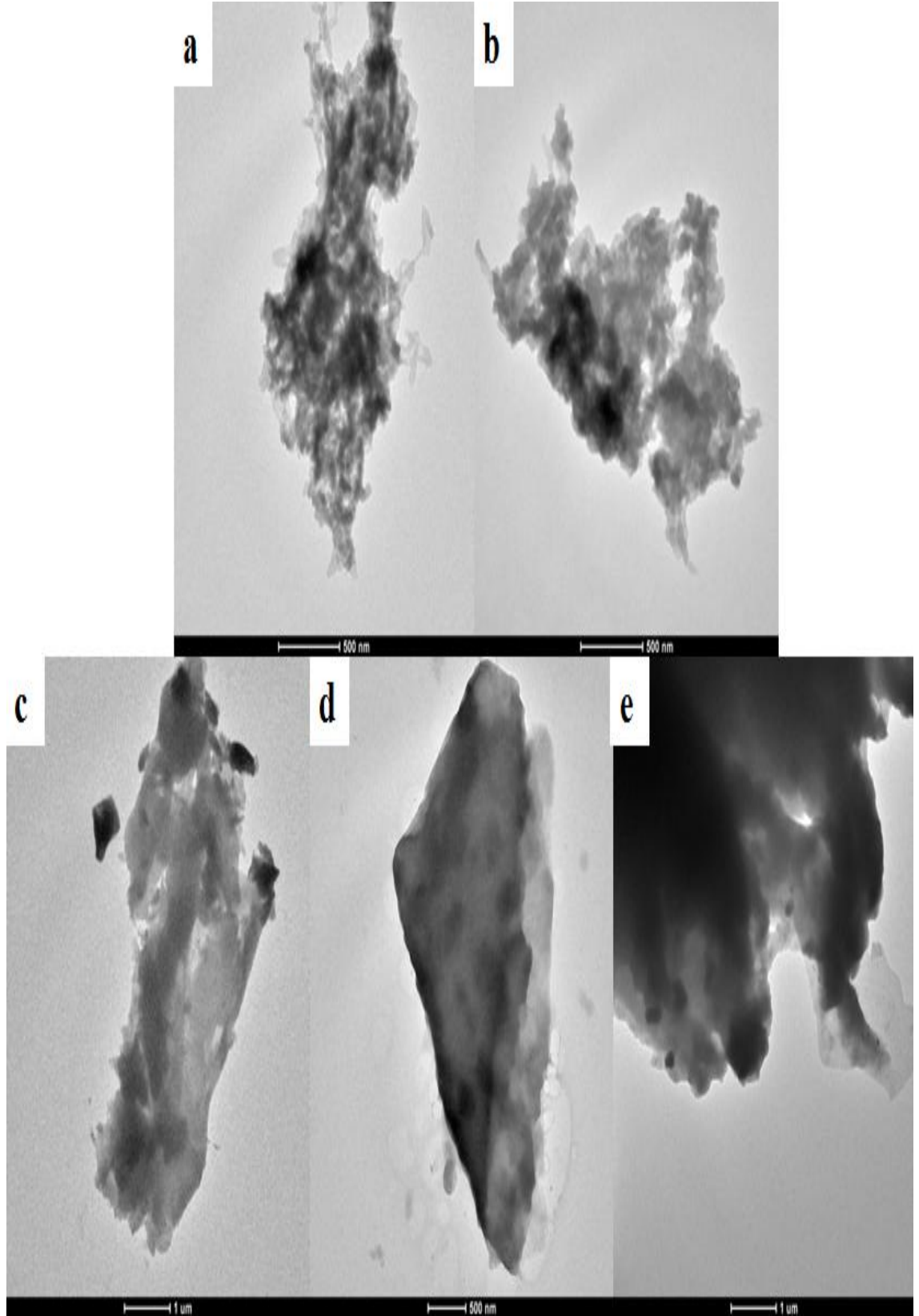
Şekil 5.46.a. GP5, b. GP10, c. GP20 örneklerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.47’de GP20 örneğinin EDS grafiği verilmiştir. EDS grafiği C ve N atomlarını içermesi ve elementel C/N oranının yüksek olması ($C/N=18.5$) nedeniyle grafen nanotabakalarının polianilin ile kaplandığı desteklenmektedir (Wang vd. 2009).



Şekil 5.47 GP20 örneğinin EDS grafiği

Şekil 5.48’de GP20 ve GP50 örneklerinin TEM görüntüleri verilmiştir. GP20 kompozitinin morfolojik yapısı saf polianilinin aksine daha kompakttır ve polianilin fiberlerinin grafen tabakaları üzerinde ve tabakalar arasında homojen bir şekilde dağıldığı düşünülmektedir (5.48.a,b). Grafen içeriğinin daha fazla olduğu GP50 örneğinde ise grafen tabakaları ile etkileşen polianilin miktarı azaldığı için grafen tabakalarının belirginleşmeye başlamıştır (5.48.c,d,e). Bu görüntüler de grafen/polianilin kompozitinin başarıyla sentezlendiğinin göstergesidir. Zhang vd. 2010 yaptığı çalışmada grafen içeriğinin grafen/polianilin kompozitinin morfolojisine etkisini incelemiştir. Düşük grafen içeriğinde (27 %) grafen tabakalarının yüzey ve tabakaların arasının polianilin fiberleriyle bu tez çalışmasına benzer bir morfolojide etkin bir şekilde kaplandığını belirlemişlerdir. Grafen içeriğinin artması ile (80 %) yine benzer şekilde grafen tabakaları üzerindeki polianilin miktarı azalmıştır.



Şekil 5.48.a,b. GP20, c,d,e. GP50 örneklerinin TEM görüntüleri

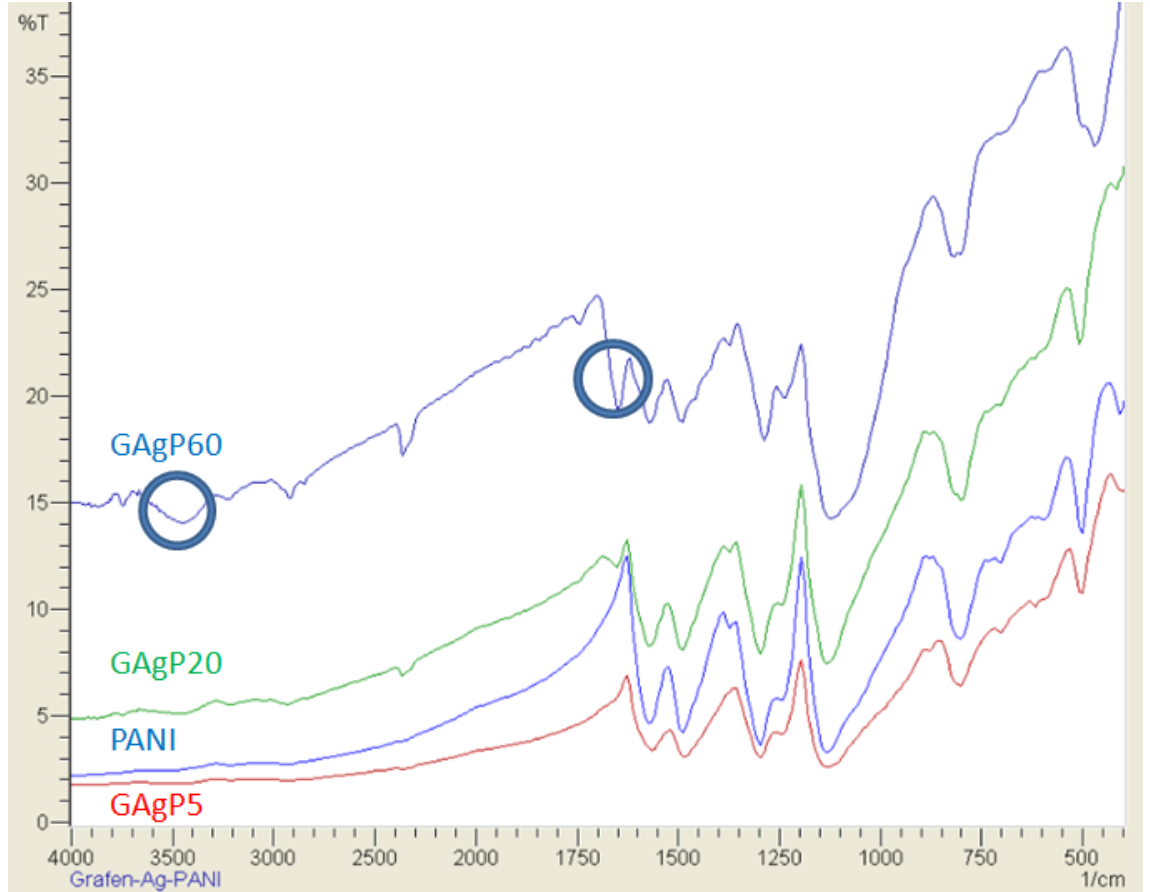
5.6 Grafen/Ag Nanotanecik/Polianilin Nanokompozitinin Sentezi

Grafen/Ag/polianilin nanokompozitinin sentezinde kompozit bileşimindeki değişimlerin nanokompozitin yapı ve morfolojisi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu aşamada eşanlı indirgenme yöntemine göre grafen/gümüş nanokompozitinin hazırlanmasında en uygun koşullarda (AgNO_3 /Grafite oksit (1:2), 20 mM AgNO_3 çözeltisi, 14 M hidrazin hidrat çözeltisi, hidrazin hidrat/Grafite oksit (1,4)) elde edilen grafen/gümüş nanokompoziti üzerinde anilinin polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışması ile belirtilen üçlü nanokompozit yapısı süreli yayınlarda ilk kez sentezlenecektir. Çizelge 5.3’de hazırlanan nanokompozit örneklerinin bileşimleri ve nanokompozit sentezinde elde edilen polianilin verimi değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.3 Grafen/gümüş/polianilin nanokompozit örneklerinin bileşimleri ve nanokompozit sentezinde elde edilen polianilin verimi

	Kompozit Bileşimi		Polianilin verimi
	Grafen/Ag	Polianilin	
GAgP5	5,04 %	94,96 %	22,78 %
GAgP20	21,35 %	78,65 %	21,10 %
GAgP60	60,25%	39,75%	13,2 %

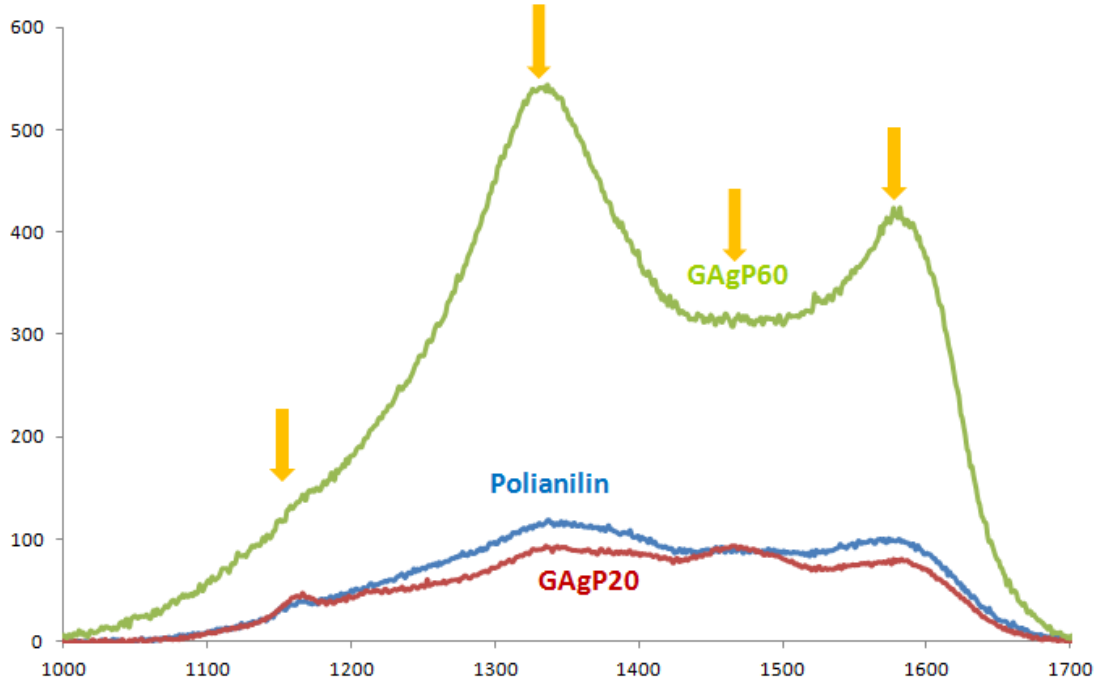
Şekil 5.49’da saf polianilin, GAgP5, GAgP20 ve GAgP60 örneklerinin FTIR spektrumu verilmiştir. Tüm nanokompozit örneklerinin FTIR spektrumunda saf polianilin örneklerine ait karakteristik pikler belirgin şekilde görülmektedir. Bu durum grafen/gümüş kompozit yapısının polianilin ile kaplandığının göstergesidir. Bunun yanı sıra 1650 cm^{-1} ’de görülen aromatik C=C bağına ait pik ve grafen oksitin indirgenmesinden kalan 3450 cm^{-1} merkezli indirgenmiş grafen oksite özgü pikler kompozit yapısı içerisinde hem grafen/gümüş yapısının hem de polianilinin bulunduğu bir başka göstergesidir.



Şekil 5.49 Saf polianilin, GAgP5, GAgP20 ve GAgP60 örneklerinin FTIR spektrumu

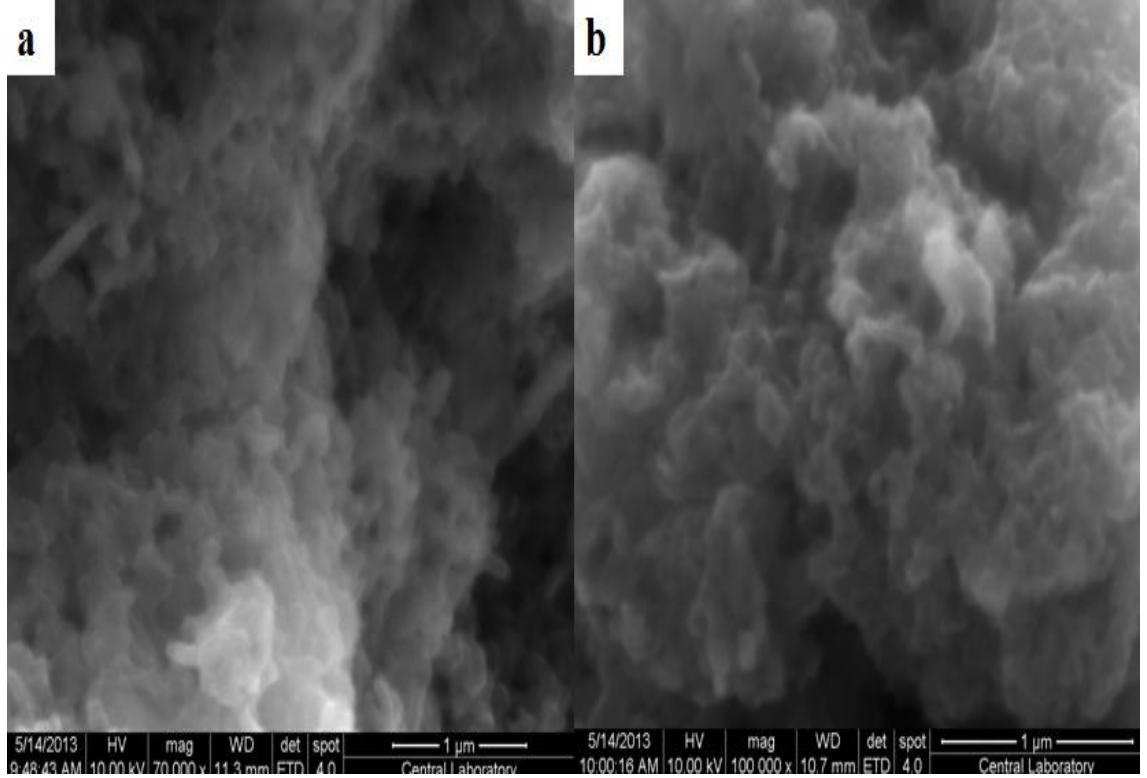
Şekil 5.50’de saf polianilin, süreli yayınlarda ilk kez sentezlenen GAgP20 ve GAgP60 örneklerinin Raman spektrumu verilmiştir. Grafen/polianilin nanokompozit örneklerinde olduğu gibi grafen/gümüş/polianilin örneklerinin Raman spektrumunda da polianiline özgü spesifik pikler gözlenmektedir. Bunun yanında saf polianilin ile karşılaştırıldığında C-N⁺ gerilme titreşiminin grafen nanotabakaları ve anilin arasında gerçekleşen π - π^* elektron etkileşiminin sonucu daha düşük dalga boylarına (GAgP20 (1330 cm⁻¹) GAgP60 (1330 cm⁻¹)) kaydığı belirlenmiştir. Bu durum grafen tabakalarının polianilin ile kaplandığının göstergesidir. GAgP60 örneğinin Raman spektrumunda polianilin ve GAgP20 ait pik şiddetlerinin önemli ölçüde artış gösterdiği gözlenmiştir. Pik şiddetindeki bu artışın nedeni grafen nanotabakaları üzerindeki Ag yüzey geliştirilmiş Raman saçılımı (SERS) olduğu düşünülmektedir. SERS etkisinin GAgP20’de görünmemesinin nedeni olarak grafen/gümüş nanokompozit yapısının tamamen polianilin ile kaplanması ve gümüş nanotaneceklerinin nanokompozit yapısı

içerisinde olması gösterilebilir. GAgP60 örneğinde ise kompozitteki gümüş nanotanecek oranı artmış hem de polianilin miktarının azalması sonucunda çok daha fazla miktarda gümüş nanotanecekleri açığa çıkmıştır.



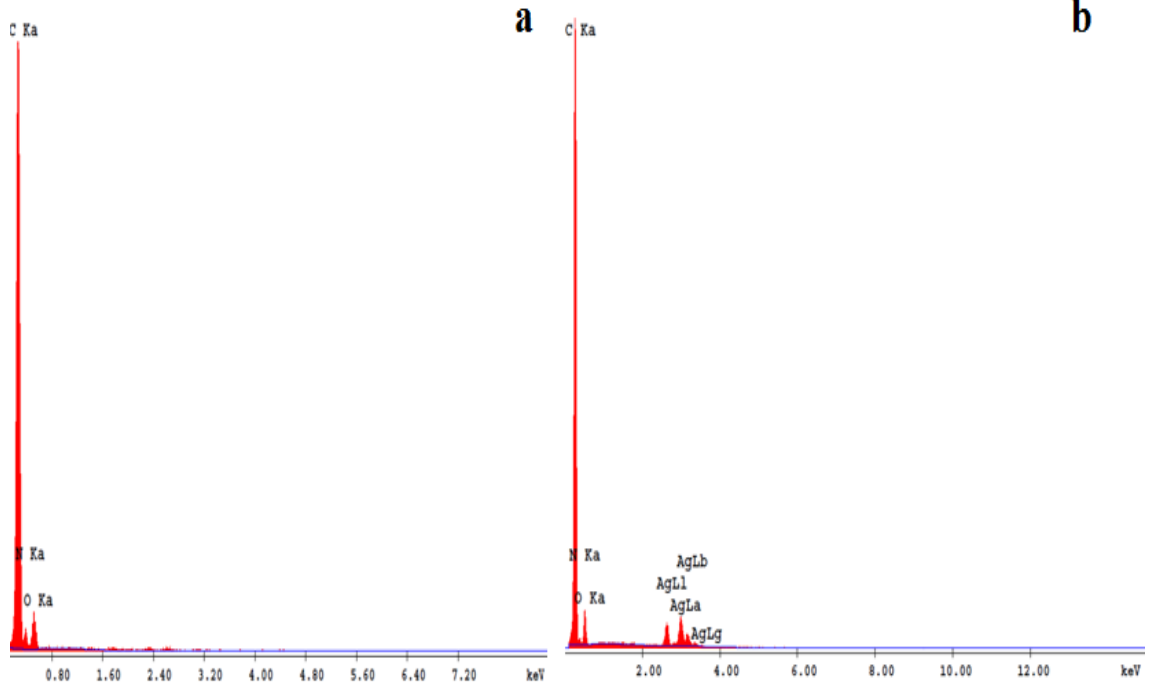
Şekil 5.50 Saf polianilin, GAgP20 ve GAgP60 örneklerinin Raman spektrumu

Şekil 5.51’de GAgP5 ve GAgP20 SEM görüntüleri verilmiştir. Her iki örneğin de SEM görüntüsü morfolojik açıdan saf polianiline ve grafen/polianilin nanokompozitine benzemektedir (Şekil 5.42, Şekil 5.45) benzemektedir. Bu sonuç düşük grafen/gümüş kompoziti oranlarında grafen nanotabakalarının yüzeylerinin tamamen polianilinle kaplandığını düşündürmektedir.



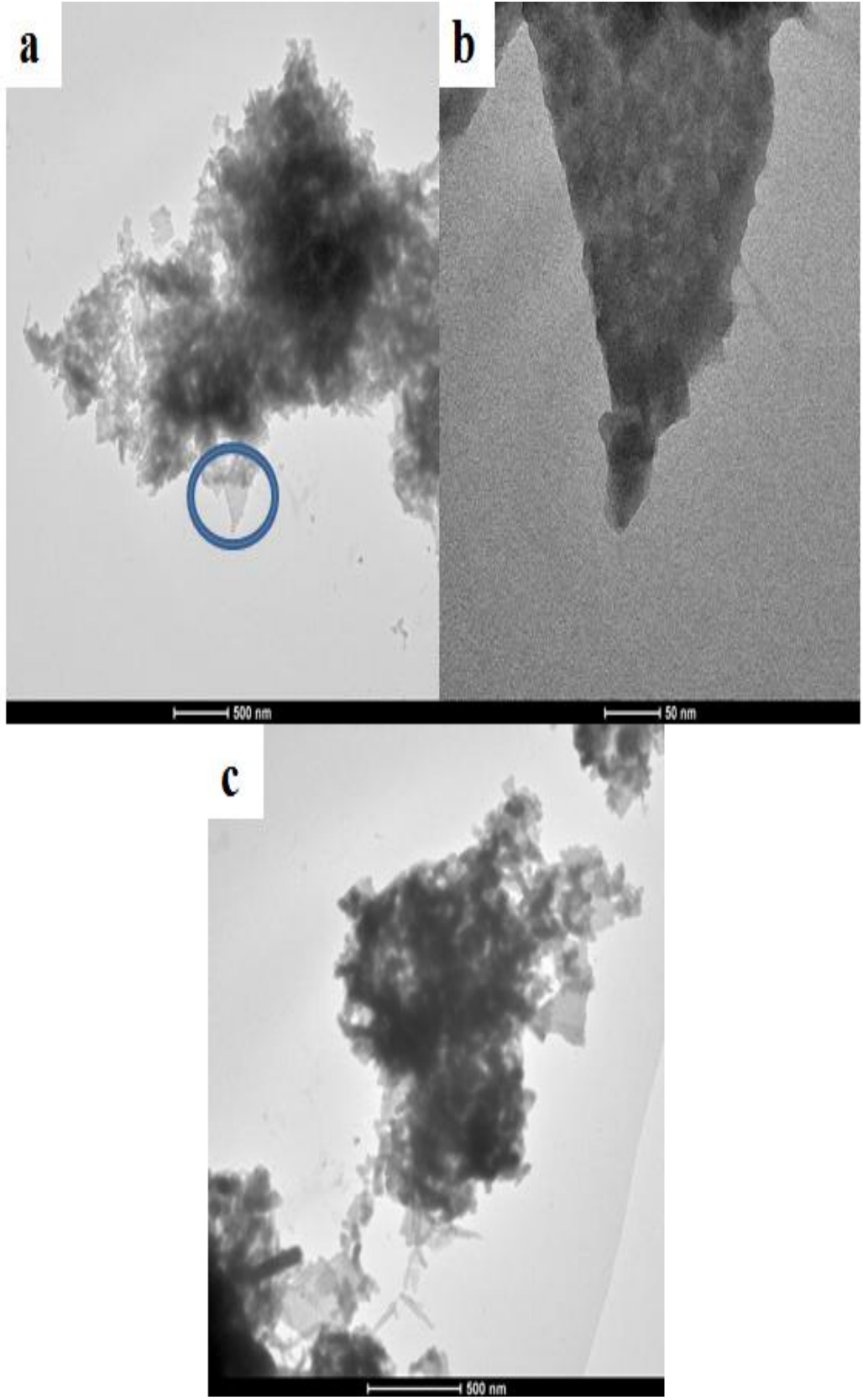
Şekil 5.51.a. GAgP5, b. GAgP20 örneklerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.52’de GAgP5 ve GAgP20 örneklerinin EDS grafikleri verilmiştir. GAgP5 örneğinin EDX grafiğinde Ag atomlarının varlığı gözlenmemiştir; bu durumun kompozit yapısında Ag nanotaneçiklerinin oldukça seyreltik olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 5.52.a). GAgP20 örneğinin EDX grafiğinde ise Ag atomlarına ait pikler belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Bunun yanında GAgP20 örneğinin EDX grafiğinde Ag atomlarına ait piklerin yanı sıra C,N ve O atomlarına ait piklerinde bulunması Grafen/gümüş/polianilin nanokompozitinin başarıyla sentezlendiğinin göstergesidir (Şekil 5.52.b).



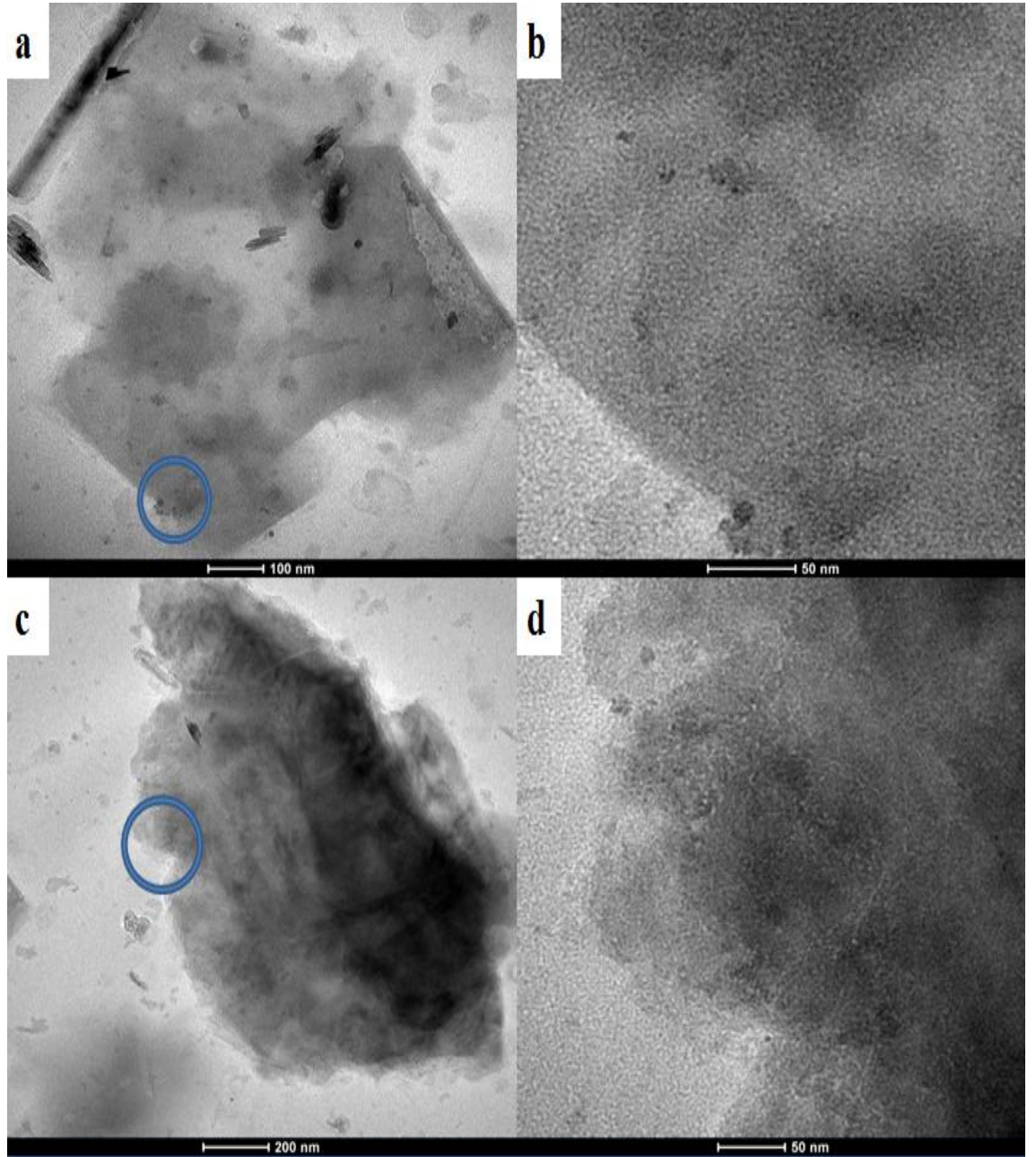
Şekil 5.52.a. GAgP5, b. GAgP20 örneklerinin EDS grafikleri

Şekil 5.53’de GAgP20 örneğinin TEM görüntüleri verilmiştir. GAgP20 kompozitinin morfolojik yapısı GP20 kompozitine benzemektedir. Polianilin fiberlerinin grafen tabakaları üzerinde ve tabakalar arasında homojen bir şekilde dağıldığı düşünülmektedir..



Şekil 5.53 GAgP20 örneğinin TEM görüntüleri

Şekil 5.54'de GAgP60 örneğinin TEM görüntüleri verilmiştir. GAgP60 örneğinde de GP50 örneğinde olduğu gibi grafen tabakalarının yüzeyleri polianilin ile kaplanmış haldedir, fakat polianilin miktarı azaldığı için grafen tabakaları belirgin hale gelmiştir. Buna paralel olarak grafen tabakalarının yüzeylerindeki gümüş nanotanecekler de belirgin hale gelmiştir. Bu durum grafen/gümüş/polianilin nanokompozitinin başarıyla sentezlendiğinin bir göstergesidir.



Şekil 5.54 GAgP60 örneğinin TEM görüntüleri

6. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, grafen temelli kompozitler sentezlenmiş ve sentez parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

Deneysel bulgular aşağıda özetlenmiştir:

- Bazik ortamda (pH 10) grafit oksitin sulu dispersiyonundan ultrasonik etki ile 1.4-2.1 nm arasında kalınlığa sahip grafen oksit nanotabakaları hazırlanmıştır.
- Grafen oksitin hidrazin hidrat ile kimyasal indirgenmesinde tepkime süresi ve indirgeyici olarak kullanılan hidrazin hidrat miktarının (hidrazin hidrat/grafit oksit) etkisi incelenmiştir. Grafen oksitin hidrazin hidrat ile kimyasal indirgenmesinde en uygun tepkime süresi 24 saat olarak belirlenmiştir. Kimyasal indirgenme tepkimesinde hidrazin hidrat/grafit oksit = 0.7 en uygun oran olarak seçilmiştir. Hidrazin hidrat miktarının daha fazla artırılmasının indirgenme performansı üzerine gözle görülebilen bir etkisi gözlenmemiştir.
- Grafen/gümüş nanokompoziti ardışık ve eşanlı indirgenme olmak üzere iki farklı yolla sentezlenmiştir.
- Ardışık indirgenme yönteminde grafen dispersiyonuna eklenen AgNO_3 miktarı (AgNO_3 /grafit oksit (0.125-1) ve AgNO_3 çözeltisinin derişimi (10-40 mM), NaBH_4 miktarı ($\text{AgNO}_3/\text{NaBH}_4$ (0,125-0,5) ve NaBH_4 çözeltisinin derişiminin (5-400 mM) grafen/gümüş nanokompozitinin sentezi üzerine etkisi incelenmiştir.
- AgNO_3 /grafit oksit = 0.5 oranı yüksek derişimde gümüş nanotaneciğinin homojen bir şekilde grafen nanotabakaları üzerine dağıldığı için en uygun oran olarak seçilmiştir.
- 20 mM AgNO_3 (AgNO_3 /grafit oksit = 0.5) çözeltisi ile hazırlanan örnekte gümüş nanotaneciklerinin yaklaşık % 80'lik fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 3-8 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca nanotaneciklerin tabakalar üzerinde dağılımı daha homojendir. Bu nedenle 20 mM AgNO_3 çözeltisi derişimi en uygun derişim olarak seçilmiştir.

- 200 mM NaBH₄ (AgNO₃/grafit oksit = 0.5, 20 mM AgNO₃) çözeltisi ile hazırlanan örnekte gümüş nanotaniciklerinin yaklaşık % 85'lik fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 3-8 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca grafen tabakaları nanotanicikler tarafından homojen şekilde kaplanmıştır. Bu nedenle 200 mM NaBH₄ çözeltisi derişimi en uygun derişim olarak seçilmiştir.
- AgNO₃/NaBH₄ = 0.25 oranında (AgNO₃/grafit oksit = 0.5, 20 mM AgNO₃, 200 mM NaBH₄) en yüksek derişimde gümüş nanotanicik hazırlanmıştır. Bu oranın üstünde ya da altında gümüş nanotanicik derişiminin azaldığı belirlenmiştir.
- Eşanlı indirgeme yönteminde grafen dispersiyonuna eklenen AgNO₃ çözeltisinin derişimi (5-40 mM), hidrazin hidrat miktarı (Hidrazin hidrat/grafit oksit oranı (0,7-2,1) ve hidrazin hidrat çözeltisinin derişiminin (0.1-14 M) grafen/gümüş nanokompozitinin sentezi üzerine etkisi incelenmiştir.
- 20 mM AgNO₃ (AgNO₃/grafit oksit = 0.5) çözeltisi ile hazırlanan örnekte gümüş nanotaniciklerinin yaklaşık % 80'lik fraksiyonunun ortalama tanecik boyutu 3-8 nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca nanotaniciklerin tabakalar üzerinde dağılımı diğer örneklere göre hem çok daha homojendir hem de tanecik boyut dağılımı daha dardır. Bu nedenle 20 mM AgNO₃ çözeltisi derişimi en uygun derişim olarak seçilmiştir.
- 14 M hidrazin hidrat derişimi ile en yüksek derişimde gümüş nanotanicığı hazırlanmıştır. Hidrazin hidrat çözeltisi derişiminin azaltılması ile gümüş nanotanicik derişiminin önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir.
- Hidrazin hidrat/grafit oksit = 1.4 oranında (AgNO₃/grafit oksit = 0.5, 20 mM AgNO₃, 14 M hidrazin hidrat) en yüksek derişimde gümüş nanotanicik hazırlanmıştır. Bu oranın üstünde ya da altında gümüş nanotanicik derişiminin azaldığı belirlenmiştir.
- FTIR, Raman ve EDX analizi sonuçları saf polianilin, grafen/polianilin ve grafen/gümüş/polianilin nanokompozitlerinin kimyasal olarak başarıyla sentezlendiğini göstermiştir.
- TEM görüntüleri grafen ve grafen/gümüş kompoziti yapılarının polianilin ile kaplandığını göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Allen, M.J., Tung, V.C. and Kaner, R.B. 2010. Honeycomb Carbon: A review of Graphene. Chemical Reviews, 110, 132-145
- Anonymus. 2013. Web Sitesi:
http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/analysis_draft/. Erişim Tarihi: 22.06.2013
- Artiles, S. M., Rout, S., C. and Fisher, T. S. 2011. Graphene-based hybrid materials and devices for biosensing. Advanced Drug Delivery Reviews, 63, 1352-1360.
- Avouris, P. 2010. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices. Nano Letters, 10, 4285-4294
- Baladin, A.A. 2011. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. Nature Materials, 10, 569-581
- Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N.K. and Lee, J.H. 2009. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. Progress in Polymer Science. 34, 783-810
- Chang, H. and Wu, H. 2012. Graphene-Based Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Optical and Optoelectronic Applications. Advanced Functional Materials, 2012, 1-14
- Choi, W., Lahiri, I. and Seelaboyina, R. 2010. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 35, 52-71.
- Cracuin, M.F., Russo, S., Yamamoto, M. and Tarucho, S. 2011. Tuneable electronic properties in graphene. Nano Today, 6, 42-60.
- Chung, C., Kim, Y.K., Shin, D., Ryoo, S.R., Hong, B.H. and Min, D.H. 2012. Biomedical Applications of Graphene and Graphene Oxide. Accounts of Chemical Recieved, ***Article in Press***
- Das, M.R., Sarma, R.K., Saikia R., Kale, V.S. and Shelke, M.V. 2011. Synthesis of silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide sheets and its antimicrobial activity. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 83, 16-22
- Du, J. and Cheng, H. 2012. The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites. Macromolecular Chemistry and Physics, 213, 1060-1077
- Dubois, M., Zanolli, Z., Declerck, X. and Charlier, C. 2009. Electronic properties and quantum transport in Graphene-based nanostructures. The European Physical Journal, 72, 1-24.

- Fabrega, J., Luoma, S.N., Tyler, C.R., Galloway, T.S. and Lead, J.R. 2011. Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment. *Environment International*, 37, 517-531
- Fan, Y., Liu, J., Yang, C. P., Yu, M. and Liu, P. 2011. Graphene–polyaniline composite film modified electrode for voltammetric determination of 4-aminophenol. *Sensors and Actuators B*, 157, 669-674.
- Geim, A.K. and Novoselov, K.S. 2007. The Rise of Graphene. *Nature Materials*, 6, 183-191.
- Gong, J., Liang, J. and Sumathy, K. 2012. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16, 5848-5860.
- Guimard, N., Gomez, N. and Schmidt, C. 2007. Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in polymer sciences*, 32, 876-921.
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Bryne, M., Gun'ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchinson, J., Scarddaci, V., Ferrari, A.C. and Coleman, J.N. 2008. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 3, 563-568.
- Hur, S.H. and Park, J.M. 2012. Graphene and its application in fuel cell catalysis: a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*.
- Khan, U., Porwal, H., O'Neill, A., Nawaz, K., Peter, M. and Coleman, J.N. 2011. Solvent-Exfoliated Graphene at Extremely High Concentration. *Langmuir*, 27, 9077-9082
- Kholoud, M.M., El-Nour, A., Eftaiha, A. and Al-Warthan, A. 2010. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*. 3,135-140
- Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim N.H., Bose, S. and Lee, J.H. 2010. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*, 35, 1350-1375.
- Lee, M.S., Song, K.C. and Lee, B.S. 2010. Antibacterial activity of a silver nanoparticles prepared by a chemical reduction method. *Korean J. Chem. Eng.*, 27, 688-692
- Li, D., Müller, M.B., Gilje, S., Kaner, R.B. and Wallace, G.G. 2008. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3, 101-105
- Li, C. and Shi, G. 2011. Synthesis and electrochemical applications of the composites of conducting polymers and chemically converted graphene. *Electrochimica Acta*, 56, 10737-10743
- Li, J. and Liu, C. 2010. Ag/Graphene Heterostructures: Synthesis, Characterization and Optical Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 1244-1248

- Liu, C., Huang, K., Chung, P., Wang, C., Chen, C., Vittal, R., Wu, C., Chiu, W. and Ho, K. 2012. Graphene-modified polyaniline as the catalyst material for the counter electrode of a dye-sensitized solar cell. *Journal of Power Sources*, 217, 152-157.
- Liu, W.W. and Wang, J.N. 2011. Direct exfoliation of graphene in organic solvents with addition of NaOH. *Chem. Commun.*, 47, 6888-6890
- Liu, S., Zeng, T.H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., Kong, J. and Chen, Y. 2011. Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress. *ACSNANO*. 9, 6971-6980.
- MacDiarmid, A. G. 2001. Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 2581-2590.
- Moliton, A. and Hiorn, R.C. 2004. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics. *Polymer International*, 53, 1397-1412.
- Molopo, K.M., Ndangili, P.M., Ajayi, R.F., Mbambisa, G., Mailu, S.M., Njomo, N., Masikini, M., Baker, P. and Iwuoha, E.I. 2012. Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline, *Int.J.Electrochem.Sci.* 7, 11859-11875
- Novoselov, K.N. 2011. Graphene: The Magic of Flat Carbon. *The Electrochemical Society Interface*, 20, 45-46
- Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F. 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 157, 11-27.
- Pei, S. and Cheng, H.M. 2012. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50, 3210-3228.
- Potts, J., Dreyer, D., Bielawski, C. and Ruoff, R. 2011. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52, 5-25
- Pumera, M. 2009. Electrochemistry of graphene: New Horizons for Sensing and Energy Storage. *The Chemical Record*, 9, 211-223.
- Pumera, M., Ambrosi, A., Bonanni, A. and Chng, E.L.K., Poh, H.L. 2010. Graphene for electrochemical sensing and biosensing. *Trends in Analytical Chemistry*, 29, 954-965.
- Ranjbartoreh, R., Wang, B., Shen, X. and Wang, G. 2011. Advanced mechanical properties of graphene paper. *Journal of Applied Physics*, 109, 014306.
- Ravindran, A., Chandran, P. and Khan, S.S. 2013. Biofunctionalized silver nanoparticles: Advances and Prospects. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105, 342-352

- Ren, X., Meng, X., chen, D., Tang, F. and Jiao, J. 2005. Using silver nanoparticle to enhance current response of biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 433-437.
- Soldano, C., Mahmood, A. and Dujardin, E. 2010. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48, 2127-2150.
- Solomon, S.D., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A.V., Rutkowsky, S.A. and Boritz, B. 2007. *Journal of Chemical Education*. 84, 322-325.
- Song, M. and Cai, D. 2012. Graphene Functionalization: A Review. *RSC Nanoscience & Nanotechnology*, 26,1-40
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Koolhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S. 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45, 1558-1565
- Su B., Tang, D., Li, Q., Tang, J. and Chen, G. 2011. Gold–silver–graphene hybrid nanosheets-based sensors for sensitive amperometric immunoassay of alpha-fetoprotein using nanogold-enclosed titania nanoparticles as labels. *Analytica Chimica Acta*, 692, 116-124
- Sutter P. 2009. How silicon leaves the scene. *Nanomaterials*, 9, 171-172.
- Tien, H. W., Huang, Y. L., Yang, S. Y., Wang, J. Y. and Ma, C.C.M. 2011. The production of graphene nanosheets decorated with silver nanoparticles for use in transparent, conductive films. *Carbon*, 49, 1550-1560.
- Tsuji, T., Iryo, K., Watanabe, N. and Tsuji, M. 2002. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size. *Applied Surface Science*, 202, 80-85.
- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y. and Kurauchi, T. 1992. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8, 1179-1184.
- Wang, G., Zhuo, S. and Xing, W. 2012. Graphene/polyaniline nanocomposite as counter electrode of dye-sensitized solar cells. *Materials Letter*, 69, 27-29. (a)
- Wang, G., Xing, W. and Zhuo, S. 2012. The production of polyaniline/graphene hybrids for use as a counter electrode in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 66, 151-157 (b)
- Wang, J. 2012. Electrochemical biosensing based on noble metal nanoparticles. *Microchim Acta*. 177, 245-270. (c)
- Wei, D. and Liu, Y. 2010. Controllable Synthesis of Graphene and Its Applications. *Advanced Materials*, 22, 3225-3241.
- Wu, B., Kuang, Y., Zhang X. and Chen, J. 2011. Noble Metal Nanoparticles/carbon Nanotubes Nanohybrids: Synthesis and Applications. *Nano Today*, 6, 75-90.

- Weiss, N.O., Zhou, H., Liao, L., Liu, Y., Jiang, S., Huang, Y. and Duan, X. 2012. Graphene: An Emerging Electronic Material. *Advanced Materials*, 24, 5782-5825.
- Xu, Z., Gao, H. and Guoxin, H. 2011. Solution-based synthesis and characterization of a silver nanoparticle- graphene hybrid film. *Carbon*, 49, 4731-4738
- Xu, W.P, Zhang, L.C., Li, J.P., Lu, Y., Li, H.H., Ma, Y.N., Wang, W.D. and Yu, S.H. 2011. Facile synthesis of silver@graphene oxide nanocomposites and their enhanced antibacterial properties. *J. Mater. Chem.*, 21, 4593-4597
- Yan, J., Wei, T., Shao, B., Fan, Z., Qian, W., Zhang, M. and Wei, F. 2010. Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance. *Carbon*, 48, 487-493.
- Yoon, S. and In, I. 2011. Role of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as stabilizer for dispersion of graphene via hydrophobic interaction. *J Mater Sci*, 46, 1316-1321.
- Yu, G., Xie, X., Pani L., Bao, Z. and Cui, Y. 2013. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors. *Nano Energy*, 2, 213-234.
- Yu, S., Yin, Y. and Liu, J. 2013. Silver nanoparticles in the environment. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 15, 78-92.
- Yuan, W., Gu, Y. and Li, L. 2012. Green synthesis of graphene/Ag nanocomposites. *Applied Surface Science*, 261, 753-758
- Zahmakıran, M. and Özkar, S. 2011. Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. *Nanoscale*, 3, 3462-3481.
- Zhang, K., Zhang, L., Zhao, X. and Wu, J. 2010. Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. *Chemistry of Materials*, 22, 1392-1401.
- Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A. And Xia, T. 2009. Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 4889-4899.
- Zhang, X. Wang, B., Sunarso, J., Liu, S. and Zhi, L. 2012. Graphene nanostructures toward clean energy technology applications. *WIREs Energy Environ.*, 00, 1-20
- Zhao, W., Wu, F., Wu, H. and Chen, G. 2010. Preparation of Colloidal Dispersions of Graphene Sheets in Organic Solvents by Using Ball Milling. *Journal of Nanomaterials*, 2010, 1-5.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Zafer ÇIPLAK

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 02.11.1986

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : İncesu Anadolu Lisesi (2000 – 2004)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği
Bölümü (2005 – 2010)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2010 – Temmuz 2013)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar

1. Baştaş (Staj; Ağustos 2008)

Bildiri, Sunum ve Yayınlar

1. 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Koç Üniversitesi, İstanbul, 3-6 Eylül 2012, Poster Sunumu
2. 9. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 24-28 Haziran 2013, Sözlü Sunum